

UNIVERSITÀ DI PISA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE E INDUSTRIALE



CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA

MESSA A PUNTO DI
FORMULAZIONI A BASE DI
POLIMERI BIODEGRADABILI PER
FILMATURA CON ESTRUSIONE A
TESTA PIANA

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria
Chimica

Relatori: Ch. mo Prof. Ing. Andrea Lazzeri

Ch. ma Dott. sa Patrizia Cinelli

Laureanda: Antonietta Puma

ANNO ACCADEMICO: 2014 – 2015

Indice

Introduzione	4
CAP. 1 I biopolimeri	7
1.1 Biopolimeri e Biodegradabilità	7
CAP. 2 PLA	12
2.1 I polimeri e loro classificazione	12
2.2 Il PLA.....	17
2.2 .1 Sintesi del PLA.....	21
2.2 .2 Applicazioni del PLA.....	26
2.2 .3 Utilizzo dei plastificanti nel PLA.....	31
CAP. 3 Scopo della tesi.....	34
Cap. 4 Proprietà meccaniche dei materiali	39
4.1 Proprietà e lavorazioni	39
CAP. 5 Estrusione	44
5.1 Tecnologia di lavorazione: l'estrusione	44
5.1.1 Vite di un estrusore standard.....	62
5.1.2 Testa di estrusione	64
5.2 Applicazioni dell'estrusore: estrusione di lastre e film.....	66
CAP. 6 Materiali e strumentazione adottati	67
6.1 Impianto foglia	67
6.2 Testa piana	68
6.2.1 Montaggio e smontaggio testa.....	74
6.2.1.1 Smontaggio testa	75
6.2.1.2 Montaggio testa	78
6.2.2 Procedura di lavorazione della testa su software "Sum3D"	81
6.3 Calandra	82
6.4 Estrusori e Minijet.....	83
6.4.1 Estrusore bivate Corotante Modello EBC 25HT	90
6.4.2 Estrusore Minilab e sistema Minijet.....	92
6.5 PLA Ingeo™ 2003D	95
6.6 Agenti plastificanti	97
6.6.1 Glyplast 206-3NL.....	98
6.6.2 OLA2.....	99
6.7 Biostrenght 700	100
6.8 Nanofibre T	101

6.9 Calorimetria a scansione differenziale	103
CAP. 7 Prove sperimentali	106
7.1 Preparazione delle mescole e dei provini	107
7.2 Preparazione delle mescole ed estrusione delle foglie	123
7.3 Analisi al DSC.....	133
Conclusioni	136
Sviluppi futuri	140
Ringraziamenti	142
Appendice	144
Bibliografia	152
Sitografia	153

INTRODUZIONE

Nell'ultimo secolo l'utilizzo delle materie plastiche è andato sempre più aumentando raggiungendo oggi un consumo mondiale di circa 200 milioni di tonnellate di plastica all'anno, con la previsione di un ulteriore aumento negli anni; ciò inevitabilmente porta ad una grandissima quantità di materie plastiche tra i rifiuti urbani ed industriali; perciò oltre all'incenerimento e allo smaltimento in discariche, il loro riutilizzo appare come un'ulteriore scelta ancor più vantaggiosa sia economicamente, in quanto non si spreca del materiale valorizzandolo ulteriormente, sia ecologicamente, riducendo la quantità di rifiuto generata. Oltre al riutilizzo viene fortemente promosso il bio-riciclo ovvero la possibilità di smaltire il rifiuto mediante biodegradazione in ambiente aerobico, compostaggio, o biodegradazione in ambiente anaerobico con produzione di biogas.

Da qui il forte interesse industriale verso la produzione di oggetti in plastica basati su polimeri biodegradabili e/o riciclabili utilizzabili in diversi settori, dall'alimentare, all'agricolo all'industriale, al medico. Tuttavia questa scelta viene spesso frenata dalle limitate proprietà dei materiali e dalle difficoltà che le industrie incontrano nel passare dalla lavorazione di polimeri convenzionali, quali poliolefine a polimeri biodegradabili più sensibili alla degradazione durante lavorazione, spesso soggetti a fenomeni di ricristallizzazione e variazione delle proprietà post produzione. Si rende quindi necessario in forte supporto del settore accademico la scelta delle migliori formulazioni sulla base di agenti plastificanti, nucleanti e tenacizzanti e degli ottimali parametri di lavorazione dei materiali stessi.

Nel campo alimentare ad esempio è necessario che i materiali che vengano a contatto con i cibi debbano avere elevate proprietà barriera¹. Gli imballaggi a base di materiali polimerici che si adottano devono proteggere l'alimento, rallentandone il suo deperimento, devono inoltre avere buone proprietà di assorbimento agli urti evitando ammaccature e quindi conseguenti possibili danni enzimatici o microbiologici agli alimenti imballati.

Il PLA è un materiale a base “bio”, prodotto da fonti rinnovabili, biodegradabile e compostabile², utilizzato sempre maggiormente nell'imballaggio alimentare e nella realizzazione di posate monouso, piatti, bicchieri, etc ma l'applicazione del PLA resta confinata solo ad alcuni settori sia a causa dell'alto costo sia a causa della sua scarsa resistenza termomeccanica.

Negli ultimi anni l'attenzione è stata rivolta alla ricerca di metodi per migliorare le proprietà e la processabilità di questo biopolimero, in modo da ampliarne gli utilizzi.

In particolare la produzione di oggetti cavi, quali flaconi, bottigliette, mediante estrusione-soffiaggio o la produzione di film per estrusione in bolla o per calandratura risultano tecniche delicate in cui le formulazioni e le condizioni di lavorazione vanno accuratamente studiate.

Per aumentare la flessibilità degli oggetti a base PLA e contenere le temperature di lavorazione le miscele a base di PLA vengono addizionate con sostanze plastificanti. Al fine di non compromettere la compostabilità del

¹ Le proprietà barriera sono molto importanti nel settore del packaging poiché la barriera nanocomposita garantisce la conservazione dei prodotti (cibi, bevande, farmaci, cosmetici), mantenendone inalterate le caratteristiche chimico/fisiche e organolettiche. Inoltre va rimarcato che sia la barriera all'ossigeno che ad altri gas, sono influenzate dalla cristallinità derivante dal processo produttivo.

² La biodegradabilità è la capacità di sostanze e materiali organici di essere degradati in sostanze più semplici mediante l'attività enzimatica di microorganismi. La compostabilità è la capacità di un materiale organico di trasformarsi in compost mediante il processo di compostaggio. Tale processo sfrutta la biodegradabilità dei materiali organici di partenza per trasformarli in un prodotto finale che prende il nome di compost. Il compost è dunque il frutto della disintegrazione e biodegradazione aerobica (in presenza di ossigeno) di materiale organico: il compost maturo assomiglia ad un terriccio fertile e per la sua ricchezza in sostanze organiche è impiegato come fertilizzante. Per essere definito compostabile un prodotto deve trasformarsi in compost nei tempi fissati dal compostaggio industriale i cui requisiti sono elencati nella direttiva EN13432.

prodotto finale questi vengono scelti tra prodotti biodegradabili e possibilmente da fonti rinnovabili. A tale scopo nella presente tesi sono stati valutati alcuni agenti plastificanti biodegradabili ed eventualmente prodotti anche da fonti naturali, quali oligomeri dell'acido lattico (OLA).

Al fine di migliorare la lavorabilità del fuso a base PLA si rende talvolta necessaria l'aggiunta di agenti tenacizzanti, spesso a base poliacrilica e non biodegradabili.

Nella presente tesi abbiamo investigato l'effetto dell'aggiunta dell'additivo BIOSTRENGTH 700, che si è dimostrato efficiente nel migliorare la lavorabilità delle miscele a base di PLA. Inoltre è stato valutato l'effetto derivante dall'utilizzo di un altro oligomero dell'acido lattico prodotto da fonti rinnovabili, l'OLA2, con effetto nucleante sul PLA, ed è stato paragonato al Biostrength 700.

Si è cercato perciò di ottenere materiali a base di PLA additivati opportunamente in modo da migliorarne le caratteristiche di lavorabilità dal fuso e le caratteristiche termo-meccaniche senza intaccarne le loro qualità "bio" in particolare mantenendo la compostabilità.

Nello specifico, oggetto della tesi è stata la messa a punto di formulazioni a base di polimeri biodegradabili e la valutazione degli effetti su proprietà meccaniche e termiche degli additivi; la miscelazione delle formulazioni ottimali con nano fibre inorganiche, inoltre, con l'utilizzo di una testa piana e di una calandra, la cui progettazione e collaudo sono state seguite dalla candidata presso la ditta AMUT S.p.A. di Novara, sono stati ottenuti delle foglie a base PLA e testate le loro proprietà meccaniche.

CAP. 1 I biopolimeri

In questo capitolo vengono esposti brevemente i polimeri biodegradabili e data la definizione di biodegradabilità.

1.1 Biopolimeri e Biodegradabilità

I sistemi principali adottati per il riciclo sono: la rilavorazione e la depolimerizzazione. La rilavorazione comprende il riciclo primario, cioè lo sminuzzamento o la macinazione dei materiali, ed il riciclo secondario, cioè la trasformazione in un prodotto secondario. Un esempio di riciclo è rappresentato dal PET utilizzato per i contenitori di bevande, che può essere recuperato per ottenere pannelli isolanti. L'altra alternativa per il riciclo è costituita dal cosiddetto riciclo terziario, la depolimerizzazione, che consiste in un trattamento chimico o termico delle plastiche di riciclo, per ottenere monomeri che possono essere reimpiegati per produrre resine vergini. Questa strategia è adatta per i polimeri di condensazione, come poliesteri, poliammidi e poliuretani. Tuttavia la scelta del riciclo non si propone come molto conveniente a causa degli elevati costi delle operazioni di raccolta, selezione e rilavorazione delle materie plastiche.

La scelta miglior appare l'utilizzo di materie plastiche biodegradabili.

La bioplastica si dissolve senza lasciare residui inquinanti ed in base alla composizione chimica, la sua completa degradazione può necessitare da pochi giorni a 4-5 anni, in opposto ai 400 anni di decomposizione necessari per materie plastiche tradizionali.

Per biopolimero si intende un polimero prodotto da organismi viventi, interamente bio-based, derivato da biomassa (piante), e biodegradabile; da non confondersi con la bioplastica, che, secondo la European Bioplastics³, si

³ European Bioplastics: ente che promuove l'introduzione delle bioplastiche nel mercato e contribuisce alla ricerca, all'innovazione e all'evoluzione normativa del settore.

riferisce ad un materiale che deriva, anche parzialmente, da risorse rinnovabili, o è biodegradabile.

Con il termine bioplastica si intendono quindi sostanzialmente tre famiglie di polimeri[1]:

- Polimeri derivati da fonti rinnovabili ma non biodegradabili.
- Polimeri derivati da fonti non rinnovabili (petrolio) ma biodegradabili.
- Polimeri derivati da fonti rinnovabili e biodegradabili (biopolimeri in senso stretto).

Da quest'ultimi i polimeri derivanti possono essere suddivisi in tre categorie principali basate sulla loro origine e sulla loro produzione:

- Polimeri direttamente estratti da materiale naturale (principalmente piante): i polisaccaridi come amido e cellulosa, le proteine come caseina e glutine.
- Polimeri prodotti tramite sintesi chimica “classica” usando monomeri biologici e rinnovabili. Un ottimo esempio è l'acido polilattico.
- Polimeri prodotti da microrganismi o batteri geneticamente modificati: poliidrossialcanoati.

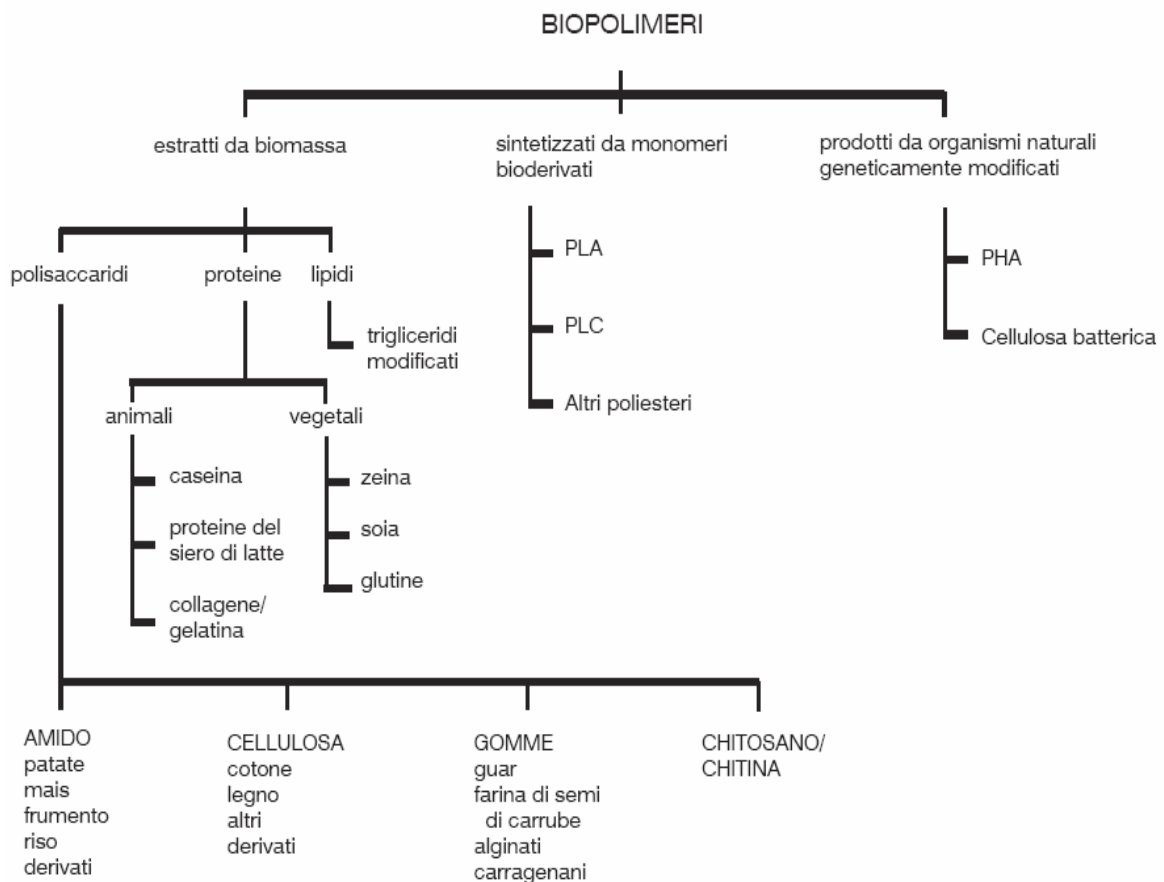


Figura 1. Schema di suddivisione dei principali biopolimeri sulla base delle fonti da cui provengono.

Col termine biodegradabile invece ci si riferisce al processo chimico durante il quale i microrganismi presenti nell'ambiente trasformano i materiali in sostanze naturali come acqua, anidride carbonica e biomassa (senza l'introduzione di additivi artificiali). Il processo di biodegradazione è influenzato dalle condizioni ambientali (es. luogo e temperatura), dal materiale e dall'applicazione.

I tempi di biodegradazione devono essere il più possibile ristretti, esistono pertanto standard che indicano le condizioni (temporali e chimico-fisiche) della degradazione.

In tabella vengono riportati alcuni risultati riguardanti la biodegradabilità di omo e copolimeri misurata in ambienti diversi (aerobici ed anaerobici) con metodologie diverse.

<i>Indice di biodegradabilità</i>	<i>Tempo richiesto</i>
100% perdita peso *	
- scarichi anaerobici	40-45 giorni
- scarichi aerobici	Circa 1 anno
- suolo (interramento)	circa 1,5 anni
80% perdita peso (compostaggio controllato) **	100 giorni
60% perdita peso (interramento) **	280 giorni
Sviluppo CO ₂ anaerobico (80%)	30 giorni

* su provini di spessore 1 mm ** su pellicole sottili

Tabella 1. Biodegradabilità di omo e copolimeri.

Durante la biodegradazione delle macromolecole i microrganismi utilizzano i frammenti come fonte di carbonio ottenendo come prodotti ultimi della biodegradazione essenzialmente biomassa, acqua, anidride carbonica e, nel caso di microrganismi anaerobici, metano. Affinché un polimero possa subire processi di biodegradazione è necessario che nella catena principale siano presenti legami chimici idrolizzabili⁴ od ossidabili poiché le macromolecole naturali sono degradate mediante reazioni di idrolisi ed ossidazione catalizzate da enzimi.

La prima fase della biodegradazione avviene esternamente alla cellula, per via dell'alto peso molecolare e dell'insolubilità caratteristica della maggiore parte dei polimeri in mezzi acquosi. La seconda fase del processo di

⁴ L'idrolisi (leggasi "idròlisi" o anche "idrolisi", dal greco ydor, acqua, e lyo, sciogliere) racchiude diverse reazioni chimiche in cui le molecole sono scisse in due o più parti per effetto dell'acqua.

biodegradazione (mineralizzazione) prevede il trasporto all'interno della cellula dei frammenti di macromolecola ottenuti nella prima fase, che vengono metabolizzati dal microrganismo. Oltre alla presenza di legami labili nella catena principale del polimero, ci sono altri requisiti perché la catalisi enzimatica possa avvenire: il polimero, infatti, deve poter assumere una conformazione tale da garantire l'incastro, secondo una geometria ben definita, del tratto di catena contenente il legame labile entro il sito attivo dell'enzima. Ciò richiede una certa libertà conformazionale della macromolecola ed è per questo motivo che, a parità degli altri parametri, i poliesteri alifatici, ad esempio, biodegradano con facilità, mentre quelli aromatici (molto più rigidi) non mostrano velocità di biodegradazione apprezzabile. Altri parametri importanti sono il grado e il tipo di ramificazioni, la cui presenza può richiedere l'intervento di enzimi aggiuntivi specifici rispetto alla struttura chimica della catena laterale o al legame di innesto di quest'ultima sulla catena principale. Anche il grado di idrofobia della macromolecola è un fattore significativo, che può condizionare l'azione enzimatica con notevoli ripercussioni sulla velocità del processo di biodegradazione. Oltre alla struttura chimica, un altro parametro che gioca un ruolo fondamentale nel processo di biodegradazione è la morfologia del materiale polimerico puro, vale a dire il grado di cristallinità, la dimensione e la distribuzione dei domini cristallini. Per le miscele polimeriche, inoltre, il numero, la concentrazione e il grado di distribuzione delle fasi influenza molto l'efficacia dell'attacco enzimatico.

CAP. 2 PLA

In questo capitolo verranno trattati i polimeri ed in particolare il PLA, oggetto delle prove sperimentali.

2.1 I polimeri e loro classificazione

I polimeri sono composti chimici macromolecolari costituiti da unità fondamentali, che si ripetono nella molecola, chiamate monomeri.

I polimeri costituiscono una grande famiglia di materiali i quali si possono classificare in base alle proprietà chimico-fisiche, all'origine, alla natura dei materiali di cui sono composti, alla suscettività all'attacco enzimatico.

Classificazione in base alle proprietà chimico-fisiche:

- Termoplastici: materiali che rammolliscono sotto l'azione del calore e induriscono in seguito ad un calo di temperatura. Es. acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), policarbonato (PC), polietilene (PE), polietilene tereftalato (PET), polivinil cloruro (PVC), polimetilmetacrilato (PMMA), polipropilene (PP), polistirene (PS), polistirene espanso (EPS).
- Termoindurenti: una volta formati rimangono duri e non rammolliscono più sotto l'azione del calore. Es. resina epossidica (EP), resina fenol-formaldeide (PF).
- Elastomeri: materiali che se vengono allungati o schiacciati si deformano, ma sono in grado di riprendere la forma originale una volta cessata la forza di deformazione.

Classificazione in base all'origine dei polimeri:

- Polimeri sintetici: derivano da reazioni di sintesi chimica (polimerizzazione per addizione⁵ e per condensazione⁶).
- Polimeri naturali: prodotti e degradati in natura; esempio la cellulosa, le proteine, gli acidi nucleici.
- Polimeri naturali modificati: modificati chimicamente per ottenere nuove proprietà funzionali; ad esempio: acetato di cellulosa.

Classificazione in base alla natura dei materiali da cui è prodotto il polimero:

- Fonti rinnovabili (animali e vegetali): cellulosa.
- Fonti non rinnovabili (petrolio, gas naturale, carbone): poliolefine.

Classificazione in base alla suscettibilità dell'attacco enzimatico:

- Biodegradabile (acido polilattico – PLA, poliidrossialcanoati – PHA, cellulosa rigenerata, amido, poliesteri lineari).
- Non biodegradabile (polietilene – PE, polipropilene – PP, polistirene – PS).

⁵ Nelle reazioni di addizione il monomero contiene almeno un doppio legame; si verifica la rottura del legame π che rende i due atomi di carbonio disponibili a formare nuovi legami con conseguente accrescimento della molecola.

⁶ Nelle reazioni di condensazione due molecole si uniscono tra loro attraverso l'eliminazione di una molecola di piccole dimensioni.

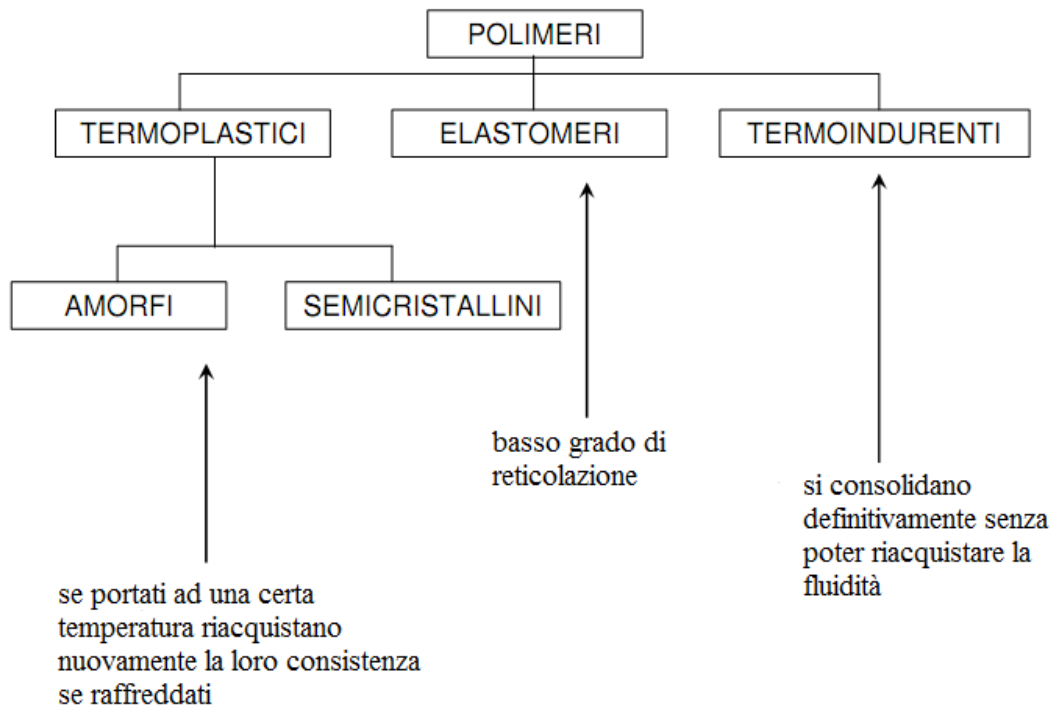


Figura 2. Classificazione dei materiali polimerici

Le differenze principali fra le classi di polimeri sono principalmente di natura strutturale, le quali possono essere così riassunte:

- Termoplastici: catene non reticolate (lineari o ramificate).
- Termoindurenti: elevato grado di reticolazione (presenza di legami covalenti che fungono da ponte tra le diverse catene, rendendole inseparabili).
- Elastomeri: basso grado di reticolazione.

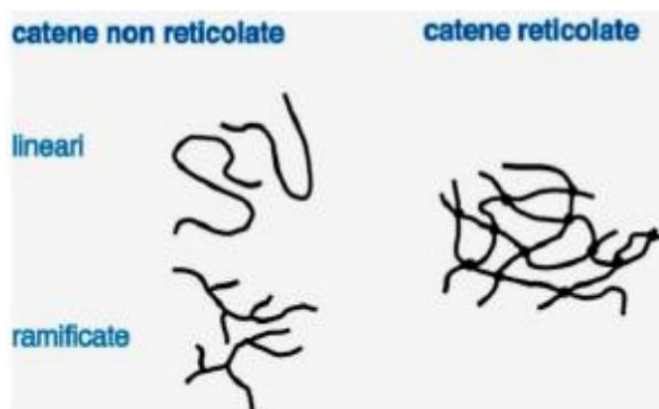


Figura 3. Esempi di strutture dei polimeri

I polimeri termoplastici possono essere amorfi o semicristallini⁷, mentre quelli termoindurenti sono reticolati. Lo stato amorfo è caratterizzato da una struttura irregolare con le molecole disposte in modo casuale e disordinato, lo stato cristallino, invece, mostra un ordinamento regolare con una disposizione geometricamente ordinata dei filamenti nelle celle del reticolo.

Le temperature che definiscono il cambiamento di stato di un polimero sono:

- Temperatura di transizione vetrosa (T_g): corrisponde al passaggio da uno stato parzialmente rigido (vetroso per l'appunto) a uno più malleabile (stato gommoso).
- Temperatura di rammollimento (T_r): rappresenta il passaggio dallo stato gommoso a quello liquido.
- Temperatura di fusione (T_f o T_m): rappresenta il passaggio dallo stato solido al liquido nei polimeri reticolati.
- Temperatura limite (T_l): corrisponde alla temperatura limite di stabilità chimica oltre la quale il polimero subisce trasformazioni irreversibili e degradazioni; esiste per ogni polimero.

All'aumentare della temperatura i materiali polimerici mostrano una modifica delle loro proprietà, in particolare i materiali amorfi, raggiunta la T_g , subiscono un grosso calo del modulo elastico, calo che è molto meno marcato nel caso dei polimeri semicristallini, per i quali solo superando la temperatura di fusione si ha una diminuzione sostanziale delle proprietà meccaniche, mentre nei polimeri reticolati questo calo non è presente in quanto in essi non esiste transizione vetrosa e rammollimento.

⁷ Nei polimeri semicristallini la dimensione delle molecole è tale da rendere difficoltosa la loro movimentazione nel posizionarsi con regolarità nel cristallo, cosicché le catene si ingarbugliano e non riescono a raggiungere una perfetta cristallizzazione.

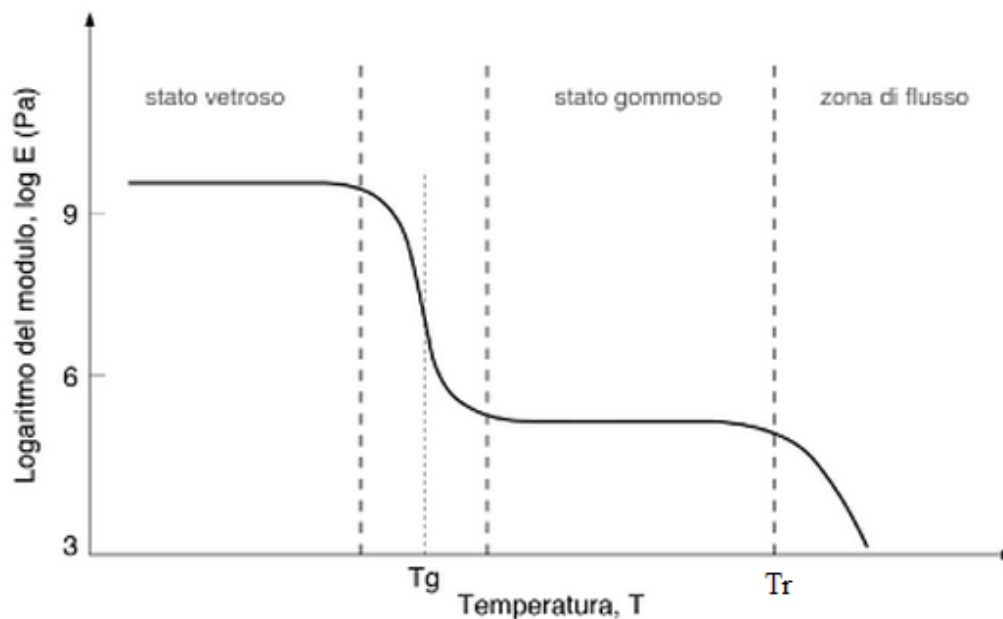


Figura 4. Andamento del modulo elastico in funzione della temperatura per un materiale amorfo.

I polimeri, tuttavia, dal punto di vista delle applicazioni industriali, spesso da soli non riescono a dare ottime proprietà al prodotto finito; la maggior parte delle plastiche contiene inglobati altri composti sia organici che inorganici chiamati additivi, che possono permetterci di modificare e controllare le proprietà dei materiali a base di polimeri, ciò che si vuole riuscire ad ottenere con questo lavoro sperimentale nei confronti del PLA.

La quantità di additivi può variare da percentuali molto piccole nei polimeri impiegati nelle pellicole per avvolgere i cibi, fino al 50% nei polimeri utilizzati in applicazioni particolari.

Tra gli additivi possono essere inclusi: composti oleosi plastificanti che migliorano le proprietà reologiche, agenti nucleanti che favoriscono la cristallizzazione del polimero, agenti tenacizzanti e agenti che influiscono sulla lavorabilità del polimero nel fuso, riempitivi che ottimizzano le prestazioni generali e riducono i costi di produzione, stabilizzanti che inibiscono determinate reazioni chimiche, come ad esempio i ritardanti di

fiamma che riducono l'inflammabilità, agenti antistatici, coloranti, lubrificanti ecc.

2.2 Il PLA

L'acido polilattico o il poliacido lattico (PLA) è un poliestere alifatico⁸.

Il monomero da cui viene effettuata la sintesi è una molecola idrofobica contenente tre atomi di carbonio che, data la presenza di un carbonio chirale⁹, esiste in due forme enantiomeriche (L-D).

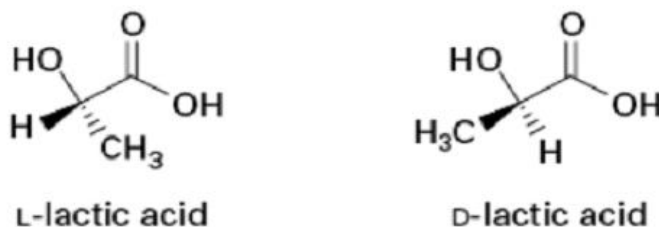


Figura 5. Isomeri dell'acido lattico.

In base alla presenza di L- o D-lattide si può ottenere:

- Acido L-lattico (PLLA), omopolimero con unità L.
- Acido D-lattico (PDLA), omopolimero con unità D.
- PLA amorfo, costituito sia da unità L che D disposte in maniera casuale (PDLLA).

Generalmente il PDLA viene aggiunto al PLLA al fine di aumentarne la cristallinità. La proporzione tra D- ed L-lattide determina il grado di cristallinità del polimero: si può ottenere sia un PLA totalmente amorfo che un polimero con più del 40% di cristallinità.

⁸ Poliestere alifatico: macromolecola contenente numerosi gruppi caratteristici degli esteri, cioè risultante dalla condensazione di un acido e di un alcol entrambi polifunzionali, caratterizzati da catena aperta di atomi di carbonio.

⁹ In chimica è detta chirale (dal greco *χείρ*, "mano") una molecola non sovrapponibile alla propria immagine speculare nelle tre dimensioni, in essa non vi è alcun asse di simmetria. Non è possibile prendere una molecola chirale e la sua immagine speculare e metterla una sull'altra in modo che tutti gli atomi combacino. Due molecole identiche in tutto, salvo l'essere una l'immagine speculare dell'altra tra loro non sovrapponibili, sono dette enantiomeri.

Il PLA ottenuto da L-lattide (PLLA) presenta una temperatura di fusione (T_m) tra i 170°C e i 180°C: T_m può variare a causa della presenza di impurità. Il D-lattide introduce, infatti, irregolarità all'interno della catena, causando una disorganizzazione che limita la tendenza a cristallizzare e che impedisce la formazione di cristalli perfetti, abbassando quindi la T_m ; polimeri con più del 93% di L-lattide sono cristallini, ma quando il livello d'impurità stereochimiche (D-lattide) raggiunge approssimativamente il 15% il polimero diventa completamente amorfo.

La temperatura di transizione vetrosa è collocata tra i 60 °C. La cinetica di cristallizzazione è abbastanza lenta, paragonabile a quella del polietilene tereftalato (PET). Si può velocizzare il processo di cristallizzazione aggiungendo talco o altri agenti nucleanti, compresi oligomeri dell'acido lattico stesso.

La solubilità dei polimeri a base di acido lattico è fortemente dipendente dal peso molecolare, dal grado di cristallizzazione e dall'eventuale presenza di altre unità monomeriche presenti nel polimero. In genere i PLLA sono solubili in solventi organici clorurati o fluorurati, in diossano, diossolano e furano. PLA a base racemica¹⁰ o con alte percentuali di D- lattide sono solubili in altri solventi organici quali acetone, piridina, tetraidrofurano, xilene, etil acetato e altri.

La miscibilità con gli altri polimeri è molto importante nell'ottica della produzione di polimeri co-estrusi¹¹. Molte delle miscele polimeriche studiate in letteratura sono risultate immiscibili o solo in parte miscibili. Un esempio di sistema non miscibile è il PLA-poli(ϵ -caprolattone), mentre buoni risultati presenta la miscela PLA-PHA.

¹⁰ Una miscela racemica è la miscela 1:1 dei due opposti enantiomeri di un composto chirale, cioè una miscela contenente una quantità equimolecolare di due enantiomeri.

¹¹ La coestrusione è una variante del processo di estrusione, in cui si lavorano contemporaneamente materiali diversi, che escono dalla matrice accoppiati, creando una struttura a più strati in modo da ottenere ad esempio guarnizioni con un'anima rigida (che funge da supporto) e una parte esterna morbida (che garantisce una buona ermeticità).

Particolarmente importante per il PLA sono le proprietà barriera verso l'anidride carbonica, l'ossigeno e il vapore acqueo, viste le sue varie applicazioni nel campo degli imballaggi alimentari.

Per quel che riguarda le proprietà barriera il PLA mostra coefficienti di permeabilità all'anidride carbonica e all'ossigeno più o meno simili a quelli del polistirene, ma inferiori a quelli del PET. Visto che la diffusione avviene soprattutto nelle parti amorfe, ne risulta che un aumento del grado di cristallinità porta ad una diminuzione di permeabilità. Le proprietà barriera possono essere aumentate anche mediante aggiunta di opportune nano cariche inorganiche.

Un fattore importante è la diminuzione del coefficiente di permeabilità al vapore acqueo con l'aumentare della temperatura che rende il PLA interessante per un potenziale utilizzo nei multistrato, in modo da controbilanciare la generale diminuzione delle proprietà barriera con l'aumentare della temperatura dimostrata dalla maggior parte dei polimeri.

Per tale tipo di applicazione è importante poter lavorare il PLA in foglia mediante calandratura.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, esse dipendono dal grado di cristallinità: i polimeri amorfi o poco cristallini hanno bassi moduli elastici e rigidità, mentre i polimeri cristallini presentano buone proprietà.

Le caratteristiche meccaniche possono comunque essere modificate a seconda delle necessità specifiche attraverso l'aggiunta di plastificanti, cariche, nanocariche e attraverso il mescolamento con altri biopolimeri.

La resistenza termica del PLA può essere migliorata accelerando la velocità di cristallizzazione con agenti nucleanti o con aggiunta di nanofibre inorganiche, come già accennato precedentemente.

Le principali proprietà del PLA possono essere così elencate:

- $T_g \approx 60^\circ\text{C}$ (al di sopra dei 60°C tende a degradare in presenza di umidità, che ne causa l'idrolisi)

- $T_m \approx 160-180^\circ\text{C}$
- Resistenza a trazione: 50-60MPa
- Modulo di Young: 3,5-4 GPa
- Allungamento a rottura: 1-5%
- Densità: 1,25 g/cm³
- Trasparenza con aspetto vetroso
- Ottima resistenza agli UV
- Scarsa resistenza a solventi, acidi e basi, buona resistenza a molecole alifatiche (oli)
- Utilizzabile a contatto con cibi
- Ottima barriera a odori e aromi ma moderata a O₂, CO₂ ed acqua

Poiché, come già detto, il PLA è dotato di versatilità applicativa con prestazioni paragonabili a quelle dei polimeri petrolchimici (PP, PS, ecc...), vengono confrontate in tabella 2 le proprietà del PLA con quelle del PET, GPPS (General Purpose Polystyrene, polistirene cristallino, trasparente e fragile, ampiamente usato anch'esso per applicazioni di imballaggio alimentare) e PP.

	PLA	GPPS	PET	PP
Tensile Strength, MPa	53.1	45.5	58.6	35.9
Elongation at Break, %	4.1	1.4	5.5	350
Tensile Modulus, GPa	3.45	3.03	3.45	1.31
Izod Impact, J/m	16	21.4	26.7	48.1
Glass transition temp., °C	60	102	74	-20
Melting Point, °C	170	none	270	165
Density, g/cm ³	1.25	1.05	1.35	0.9

* properties measured on 3.2 mm thick injection molded tensile bars

Tabella 2. Confronto delle proprietà del PLA con alcuni polimeri[18].

I punti critici del PLA invece possono essere riassunti in:

- Scarsa resistenza termica, che rende impossibile il suo impiego per utilizzi in contenitori con bevande calde, microonde e per lo stiro.
- Fragilità, che crea problemi anche nella filmatura e termoformatura (rottture nel taglio, nel rifilo, ecc.).
- Bassa melt strength¹², che crea problemi soprattutto nella produzione di oggetti cavi (bottigliette, contenitori, flaconi etc) mediante estrusione con soffiaggio, calandratura e filmatura in bolla

2.2.1 Sintesi del PLA

La sintesi del PLA è un processo a più stadi che inizia con la produzione dell'acido lattico e si conclude con la sua polimerizzazione.

L'acido lattico è un acido organico (acido 2-idrossipropanoico) che ha un ruolo fondamentale in numerosi processi biochimici, costantemente prodotto ed eliminato dal metabolismo durante l'esercizio fisico. L'enantiomero L è quello che viene prodotto dalla ghiandole mammarie dei mammiferi, mentre i sistemi batterici producono entrambi gli enantiomeri[2].

L'acido lattico, dal punto di vista chimico, è un semplice idrossiacido che presenta un carbonio asimmetrico. È quindi una delle più piccole molecole dotate di attività ottica, ovvero la capacità di ruotare il piano di vibrazione della luce polarizzata.

La maggior parte dell'acido lattico prodotto a livello industriale è ottenuto grazie alla fermentazione batterica dei carboidrati (soprattutto glucosio ma anche maltosio, lattosio e saccarosio) ottenuti da mais, patate, canna da zucchero e barbabietole. La produzione biotecnologica è interessante per la combinazione di ridotto impatto ambientale, basso costo di produzione e

¹²La melt strength è la resistenza del fuso che deve essere sufficientemente elevata a bassi gradienti di velocità; proprietà reologica importante nel caso si voglia utilizzare come tecnologia di lavorazione lo stampaggio per estrusione e soffiatura.

possibilità di ottenere un prodotto ad elevata resa selezionando opportunamente il ceppo batterico produttivo.

Per la fermentazione vengono usati principalmente batteri omofermentanti, in genere *Lactobacillus* e *Lactococcus*, cioè capaci di produrre come prodotto finale della fermentazione esclusivamente acido lattico [3].

In genere la fermentazione commerciale avviene in batch (sistema chiuso), con condizioni di processo che prevedono pH leggermente acido (intorno a 6), temperature di 40°C e una bassa concentrazione di ossigeno. Si parte con una concentrazione in zucchero del 5-10% e sono necessari dai 3 ai 5 giorni per ottenere acido lattico in concentrazione del 90-99%. Nel brodo finale sarebbe auspicabile un'elevata concentrazione di acido lattico in modo da aumentare la resa finale del processo. Tuttavia un'elevata concentrazione di acido significa anche tossicità e inibizione della crescita dei batteri. Per evitare ciò sono stati sviluppati diversi metodi di neutralizzazione o di estrazione. Il principale metodo di separazione consiste nell'aggiungere carbonato di calcio o idrossido di calcio al brodo in modo da ottenere lattato di calcio, un sale solubile. Il brodo di fermentazione viene quindi filtrato per rimuovere le cellule batteriche e altre impurità insolubili. Quindi il filtrato viene evaporato, ricristallizzato e acidificato con acido solforico in modo da ottenere acido lattico grezzo. Il solfato di calcio, il comune gesso, (insolubile) viene filtrato, eliminato, e rivenduto come sottoprodotto mentre l'acido lattico viene purificato.

Per ottenere il polimero si possono seguire più vie:

- Polimerizzazione per condensazione diretta
- Polimerizzazione per condensazione azeotropica
- Polimerizzazione per apertura dell'anello(Ring-opening polymerization ROP)

La prima via tramite semplice condensazione, detta anche polimerizzazione in soluzione, porta ad un polimero fragile, con basso peso molecolare in quanto

la reazione di condensazione tende velocemente all'equilibrio, porta quindi ad un polimero con scarse proprietà meccaniche. Il basso peso molecolare è dovuto alla presenza d'impurezze, ma soprattutto è legato al fatto che la suddetta reazione è una reazione di equilibrio in cui è molto difficile rimuovere l'acqua residua. Aumentare il peso molecolare è possibile utilizzando coadiuvanti (es. 2-triclorometile carbonato) che favoriscono l'esterificazione o agenti (es. isocianati, acido cloridrico) che favoriscono l'estensione della catena (chain extender¹³), ma questo comporta un aumento sia dei costi che della complessità del processo, oltre all'inserimento di agenti esterni (metodo utilizzato dalla Mitsui Toatsu Chemicals) che devono essere attentamente valutati a seconda dell'ambito finale di utilizzo del materiale. Talvolta composti con proprietà di estensione della catena vengono aggiunti in fase di lavorazione dal fuso per aumentare la “melt strength” del polimero o compensare gli effetti della possibile degradazione della catena del PLA in fase di lavorazione.

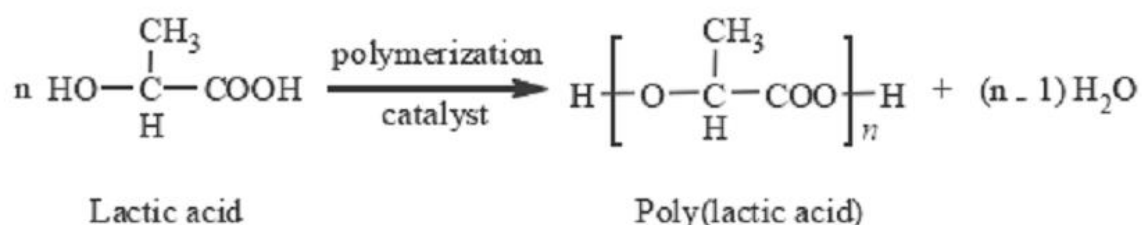


Figura 6. Polimerizzazione per condensazione diretta.

Si utilizza un solvente aprotico¹⁴ ad elevata temperatura di ebollizione per rimuovere l'acqua ed ottenere polimeri ad elevato peso molecolare, anche superiore ai 300.000 [5]. Condizioni tipiche prevedono una temperatura di

¹³ Chain extender: metodologia adottata per aumentare il peso molecolare adottando delle sostanze che allungano la catena principale di una molecola di polimero mediante agganci di un'estremità all'altra.

¹⁴ Un solvente aprotico è un solvente la cui struttura molecolare non presenta un atomo di idrogeno dissociabile come ione H⁺.

130 °C e tempi di reazione di 30-40 ore, al termine delle quali è necessaria una purificazione[6]. Per ottenere un soddisfacente grado di polimerizzazione la concentrazione del catalizzatore deve essere elevata, rendendo necessaria una successiva purificazione per evitare problemi di degradazione o idrolisi nelle lavorazioni successive.

La seconda via di sintesi, detta anche polimerizzazione in massa, si basa sulla condensazione azeotropica disidratativa dell'acido lattico, che permette di ottenere alti pesi molecolari senza l'utilizzo di agenti esterni; sistema costituito solo da monomero, polimero e iniziatore (o catalizzatore) [4].

E' necessario però un controllo della temperatura in maniera tale che la reazione avvenga a temperature inferiori a quella di fusione del polimero; parametri quali il tempo di reazione, la pressione e il tipo di iniziatore possono influenzare il peso molecolare del prodotto ottenuto.

Ultimamente viene utilizzato un terzo procedimento, il più utilizzato industrialmente, che porta ad un maggior peso molecolare finale (al di sopra dei 100.000): polimerizzazione ad apertura dell'anello (Ring Opening Polymerization, ROP) [7].

Questo tipo di reazione fu realizzata per la prima volta da Carothers nel 1932, ma non furono ottenuti polimeri ad elevato peso molecolare finché nel 1954 DuPont non migliorò le tecniche di purificazione del lattide [8], processo che è stato poi perfezionato e brevettato dalla Cargill Dow.

Inizialmente viene ricavato un pre-polimero a basso peso molecolare mediante la condensazione dell'acido lattico in soluzione acquosa; successivamente l'acqua viene rimossa in condizioni moderate e senza l'uso di solventi.

Questo pre-polimero viene poi depolimerizzato con un catalizzatore per formare una miscela composta dal dimero intermedio ciclico definito lattide.

Quindi il meccanismo di reazione include una ciclizzazione iniziale dell'acido lattico, con eliminazione di acqua, segue poi la polimerizzazione catalitica per

rottura dell'anello.

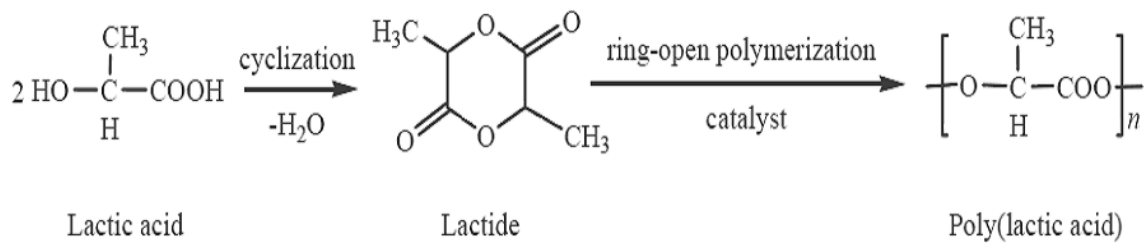


Figura 7. Meccanismo di reazione con apertura dell'anello.

La miscela viene poi purificata attraverso distillazione. Il lattide purificato viene polimerizzato in una polimerizzazione ad apertura di anello senza uso di solventi, impiegando invece un catalizzatore a base di stagno (l'ottoato di stagno). Il prodotto finale sono i granuli di polilattide. Quando la polimerizzazione è completa, tutti i monomeri rimasti vengono rimossi tramite vuoto e re-immessi all'inizio del processo. Controllando il grado di purezza del lattide è possibile produrre una vasta gamma di pesi molecolari.

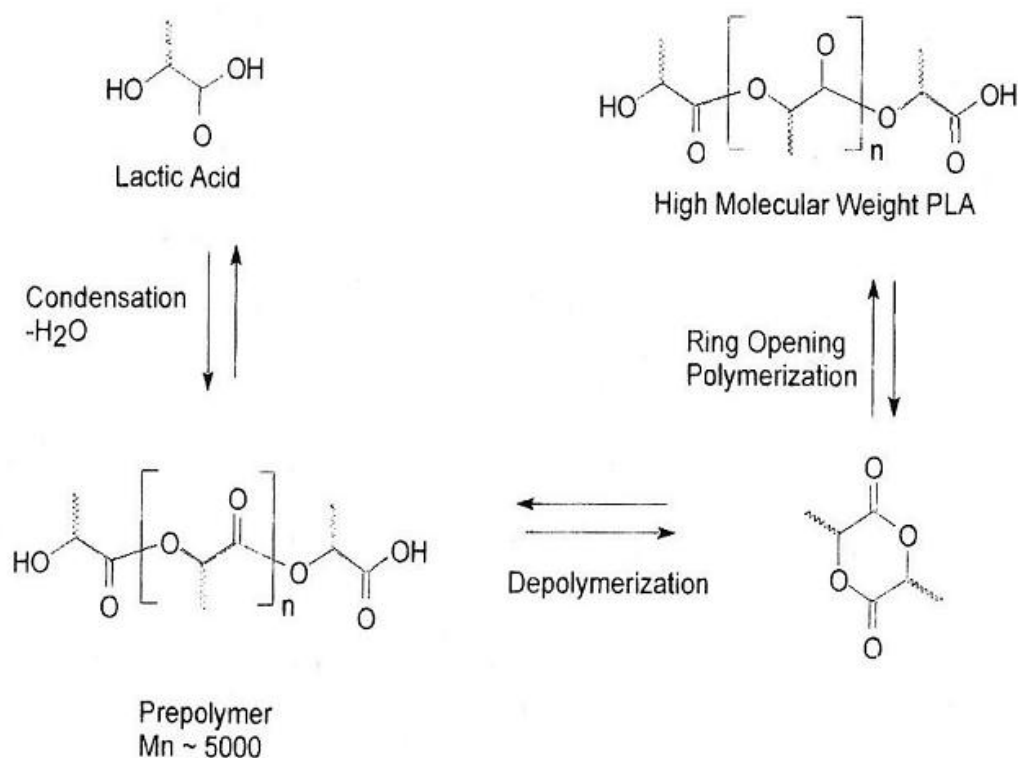


Figura 8. Polimerizzazione con apertura dell'anello rappresentata per esteso.

L'acido lattico sintetizzato chimicamente dà origine ad una miscela racemica (50% D e 50% L). Invece, l'acido lattico derivato dalla fermentazione è costituito generalmente per il 99,5% dall'isomero L e per lo 0,5% dall'isomero D. Prima della polimerizzazione, quindi, il flusso di lattide viene diviso in un flusso a bassa concentrazione di lattide D ed un flusso con un elevato rapporto di lattide D/meso-lattide (lattide L,D o D,L). La polimerizzazione ad apertura di anello dunque produce una famiglia di polimeri che si differenziano per la distribuzione del peso molecolare, la quantità e la sequenza del lattide D nel polimero.

L'innovazione di questo processo sta nell'abilità di andare dall'acido lattico ad un acido polilattico a basso peso molecolare, seguito da una depolimerizzazione controllata per produrre il dimero ciclico 'lattide' che viene mantenuto in forma liquida e purificato per distillazione.

La polimerizzazione catalitica per rottura dell'anello porta ad un PLA avente il peso molecolare desiderato; il processo avviene in continuo e da 400mila tonnellate di mais si ricavano circa 140mila tonnellate di PLA.

2.2.2 Applicazioni del PLA

I materiali a base di PLA sono stati approvati dalle autorità di regolamentazione europee per tutte le applicazioni in campo alimentare ed in alcune applicazioni mediche.

Sono attualmente in commercio dispositivi biomedicali, suture, bottiglie ottenute per soffiaggio, cucchiali e forchette stampati ad iniezione, vassoi e tazze termoformate, fibre per l'industria tessile. Per l'uso in applicazioni mediche il PLA è un polimero particolarmente interessante grazie alla sua compatibilità e alla capacità di essere riassorbito all'interno del corpo umano.

Nel caso di utilizzo per protesi ossee ad esempio, nel giro di poche settimane, il PLA perde la sua rigidità e viene completamente assorbito dall'organismo, permettendo un ritorno graduale all'autonomia dell'osso stesso. In questo

modo è possibile evitare le seconde operazioni per andare a rimuovere i dispositivi introdotti; inoltre non interferisce con successivi metodi di analisi come raggi X e TAC.

Attualmente, circa il 70 % del PLA prodotto viene utilizzato nel settore dell'imballaggio. A causa del suo costo elevato, l'uso iniziale del PLA come materiale di packaging era limitato a film di alto valore; una delle prime compagnie ad usare il PLA negli imballaggi fu la Danone per i vasetti dello yogurt, ma negli ultimi anni il suo utilizzo si è esteso in tutta Europa, Giappone e USA, dove sono utilizzati per prodotti freschi e a breve conservazione, come frutta e verdura.

Le caratteristiche reologiche del PLA, simili a quelle del PET e del PS, lo rendono adatto ai processi di estrusione, termoformatura, iniezione. La presenza di ramificazioni, poi, influenza significativamente la viscosità del fuso [9]. Le ramificazioni possono essere ottenute trattando il polimero con perossidi, introducendo nel processo di polimerizzazione agenti multifunzionali o monomeri opportunamente scelti. Aumentando le ramificazioni il PLA tende a comportarsi idealmente come fluido pseudoplastico e ciò lo rende più adatto ad essere lavorato[10][11].

I processi produttivi si basano principalmente sull'estrusione della colata, seguita da un secondo stadio produttivo (termoformatura, iniezione, rivestimento). Le proprietà del polimero devono rispondere positivamente non solo alle richieste del prodotto finale, ma anche alle specifiche condizioni di questo secondo stadio. Tra i parametri cruciali si trova sicuramente la temperatura di lavorazione, che dipende dalla viscosità della colata. Quest'ultima è legata alla distribuzione dei pesi molecolari, al tipo e alla quantità di plastificanti ed altri additivi, alla deformazione applicata e al tipo di processo produttivo che si è scelto. È quindi molto importante studiare le proprietà reologiche dei polimeri in modo da poterli abbinare con i processi produttivi più opportuni[12][13].

In tabella 3 vengono riportate le proprietà del PLA per due diverse lavorazioni.

	Materiale da estrusione	Materiale da iniezione
Proprietà Meccaniche		
Resistenza a trazione, snervamento (MPa)	53 - 54	48 - 50
Allungamento a trazione, snervamento (%)	6	2 - 3
Modulo E (MPa)	3400 - 3500	3800
Proprietà Termiche		
Punto di fusione (°C)	160 - 170	160 - 170
Temperatura di rammollimento Vicat (°C)		55
Proprietà fisico - chimiche		
Densità	1,2 - 1,3	1,2 - 1,3

Tabella 3. Caratteristiche PLA per estrusione e stampaggio[14].

Come accennato precedentemente, uno dei problemi del PLA è legato alla scarsa stabilità termica durante il processo in fuso. Per ovviare a questo problema, e per ottenere dal materiale nuove interessanti proprietà, sono stati sviluppati materiali ottenuti miscelando il PLA con altri prodotti[14][15].

Il PLA è particolarmente interessante per l'applicazione nel settore film/foglie per la sua rigidità, trasparenza e brillantezza paragonabili a quelle del PET e del PS.

Poiché mostra un MFI (melt flow index) di 3-6 g/10min, cioè ha un'elevata fluidità, è consigliato nello stampaggio a iniezione, ma si possono ottenere ottimi risultati in estrusione di film e compound con altri additivi (ottima dispersione e miscibilità) così come risultati sono stati ottenuti nell'estrusione con iniezione-soffiaggio per la produzione di flaconi e bottigliette

I film di PLA hanno un eccellente comportamento alla torsione ed alla piega permanente, simili a quelle della carta.

I film con alto contenuto di PLA possono essere prodotti con processo a testa piana, da cui si producono anche le lamine da utilizzare per la termoformatura.

Nel caso dei film in bolla ci possono essere dei problemi (quali difficoltà collassamento bolla, formazione di grinze) per la bassa melt strength.

Il PLA non è un materiale adatto alla filmatura in bolla; dopo la fase di gonfiatura del film si formano delle pieghe dovute all'estrema rigidità del materiale; queste, invece di stirarsi dando vita ad una bolla omogenea, tendono a solidificare, perché il polimero raffreddandosi scende troppo velocemente sotto la sua T_g . In questo modo si ottiene un film non omogeneo negli spessori e questa disomogeneità è ben visibile e non accettabile ai fini produttivi.

Le caratteristiche che devono essere garantite per ottenere un buon film sono uno spessore omogeneo e sottile per ottimizzare la quantità di prodotto necessario; il film deve essere lucido e trasparente, in modo da rendere appetibile visivamente il prodotto che va a proteggere. Essendo poi utilizzato per il contatto con alimenti, è necessario garantire standard di sicurezza elevati e chiaramente indicati nelle normative di riferimento. Il PLA, come detto, è ormai riconosciuto come sicuro, ma è anche importante la scelta degli additivi, per verificarne la sicurezza si effettuano i test di migrazione, che controllano quindi se il materiale a contatto con simulanti alimentari rilasci o meno una parte dei suoi componenti.

Per la stampa flexo e roto¹⁵ si possono usare inchiostri ed adesivi tradizionali. La velocità di stampa è inferiore di un 30% circa e richiede temperature di asciugamento più elevate. Nello specifico durante il tirocinio, grazie alle

¹⁵ La flessografia è un sistema di stampa rilievografico e si basa sul trasferimento di inchiostro a matrici in polimero con grafismi in rilievo che trasferiscono l'inchiostro al supporto da stampare. La stampa flessografica è ideale per piccole tirature: i tempi di set-up sono infatti ridotti e le matrici di stampa in polimero più economiche rispetto alla stampa rotocalco.

La stampa rotocalco è un sistema di stampa incavografico: si basa sul trasferimento di inchiostro a cilindri metallici incisi con piccoli alveoli dai quali l'inchiostro viene rilasciato al supporto da stampare. Il motivo principale della brillantezza della stampa rotocalco è dato dal fatto che l'inchiostro non viene pressato (tipografia) o stampato per rimbalzo (offset) ma prelevato dal supporto mantenendo le caratteristiche di brillantezza e coprenza. La stampa rotocalco mira a rendere l'imballo più appetibile da un punto di vista estetico e attirare l'attenzione del consumatore; è ideale per medie e lunghe tirature.

concessioni dell'AMUT S.p.A., si è avuta la possibilità di visualizzare in loco, presso la EURORETINI di Busto Arsizio (VA), la produzione dei cilindri per le suddette stampe flexo e roto; in particolare si è misurato sul campo lo spessore dei rilievi di un cilindro per una clientela tedesca attraverso la riproduzione di un calco (come visualizzato nelle foto).

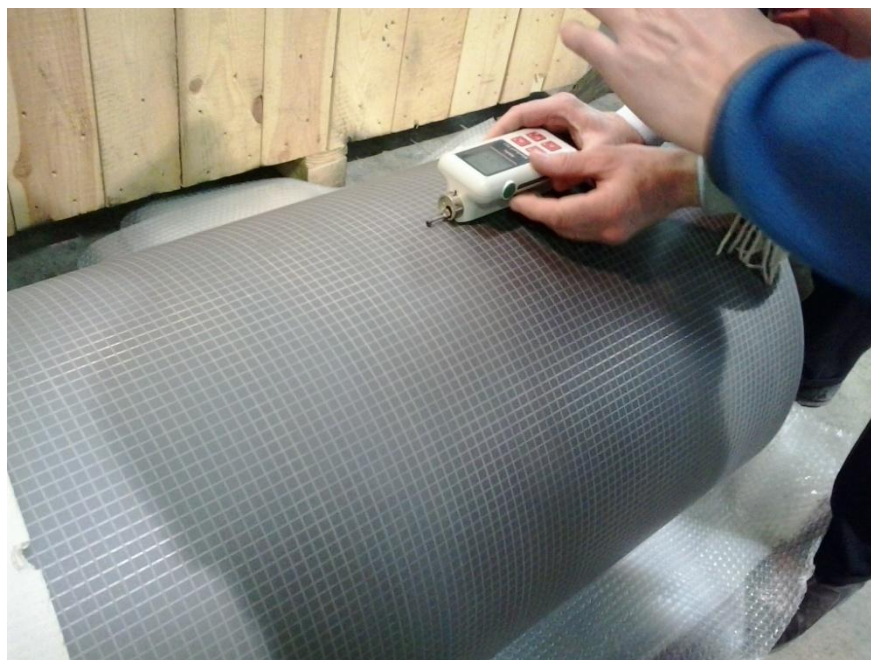




Figura 9. Realizzazione del calco per la misurazione dello spessore del rilievo del cilindro prodotto presso la ditta EURORETINI di Busto Arsizio (VA).

2.2.3 Utilizzo dei plastificanti nel PLA

Uno dei maggiori limiti legati ad alcuni impieghi del PLA derivano proprio dal suo comportamento fragile e rigido. Una possibile soluzione per ovviare al problema è l'aggiunta di plastificanti che permettono di modificarne le proprietà meccaniche e quindi, migliorarne la lavorabilità.

Un ottimo plastificante per il PLA deve possedere le seguenti proprietà: essere biodegradabile, non volatile, non tossico e presentare una minima migrazione durante il suo invecchiamento¹⁶. I plasticizzanti agiscono generalmente provocando la diminuzione della temperatura di transizione vetrosa e del modulo di Young, migliorando il comportamento elastico.

L'efficienza del plastificante dipende dalla sua miscibilità col polimero e dal suo peso molecolare; generalmente, i plastificanti con un più basso peso molecolare sono più efficienti, in quanto con essi si raggiunge una maggiore entropia di miscelazione. Quindi, il problema principale nella scelta dei plastificanti risiede nel loro grado di miscibilità con il materiale di base: questa scelta è importante per evitare successivi fenomeni di separazione. Dopo la lavorazione, infatti, se il plastificante selezionato non è

¹⁶ L'invecchiamento (ossidazione) rappresenta il degrado del polimero in presenza di aria a temperature elevate (termoossidazione) o sotto l'azione di radiazione UV (fotoossidazione).

completamente compatibile con il PLA si avrà la sua separazione in una fase distinta. Questo porta ad un doppio effetto negativo: da un lato, la migrazione superficiale del plastificante, dall'altro un ritorno al comportamento fragile del polimero. La presenza di zone cristalline, dovuta come detto precedentemente al rapporto tra i diversi isomeri presenti, può influenzare negativamente la distribuzione e la compatibilità del plastificante [16]. È stato ad esempio studiato come plastificante lo stesso acido lattico, che ha il vantaggio di presentare un'elevata compatibilità chimica[17].

Sfortunatamente, le sue piccole dimensioni portano ad una elevata mobilità e quindi all'effetto della migrazione superficiale. Oligomeri¹⁷ dell'acido lattico (OLA) hanno mostrato comportamenti migliori ed una minore migrazione.

Un aumento della flessibilità, soprattutto nel PLLA, può essere ottenuto con l'aggiunta di differenti tipi di citrati [16][18]. Si possono ottenere miscele fino al 25%, ma all'aumentare della quantità di plastificante la mobilità delle catene polimeriche aumenta, portando ad un aumento della cristallinità totale. Altri materiali che hanno comportamento plastificante e presentano una buona miscibilità sono, purché a basso peso molecolare, il poli(etilen glicole) (PEG), il poli(propilen glicole) e alcuni acidi grassi[18].

Durante il lavoro sperimentale sono stati valutati come plastificanti biodegradabili, OLA2 e 2063NL inoltre per migliorare la melt strenght è stato utilizzato l'additivo Biostrenght700. Tale additivo non compromette la compostabilità del materiale finale ma, non essendo di per sé biodegradabile, è stata valutata la possibilità di ridurlo o sostituirlo con un oligomero a basso peso molecolare dell'acido lattico OLA2, che avendo funzione anche nucleante, oltre che plastificante può stabilizzare e migliorare le proprietà finali del materiale.

¹⁷ Oligomero: consiste in un numero finito e ridotto di unità monomeriche.

Nella tabella sottostante vengono riportati alcuni dati sperimentali che mostrano gli effetti del plastificante OLA sul PLA.

Materials								
Name	Molecular Weight (g/mol)	δ (MPa) ^{0.5}	χ_T	Content (wt %)	T_g (°C), DSC	TS (MPa)	E (MPa)	ϵ (%)
PLA ³⁰	$M_v = 49,000$	–	–	100	58	–	2050 ± 44	9 ± 2
OLA ³⁰	–	–	–	10	37	–	1256 ± 38	32 ± 4
				20	18	–	744 ± 22	200 ± 24

Tabella 4. Peso molecolare e parametri del plastificante OLA e il suo effetto sul PLA[18].

Come si può notare, all'aumentare di OLA (da 10 a 20% in peso) nel PLA, porta ad una diminuzione del modulo elastico e ad un aumento dell'allungamento a rottura. Tuttavia piccole molecole di plastificanti come l'OLA, hanno un'elevata tendenza a migrare sulle superfici, perciò, per usi alimentari, il loro contenuto viene ridotto al minimo necessario per ottenere le proprietà meccaniche richieste.

CAP. 3 Scopo della tesi

La tesi s'inserisce all'interno di un progetto di ricerca, finanziato dall'Unione Europea, dal titolo “Development of injection and blow extrusion molded biodegradable and multifunctional packages by nanotechnology: improvement of structural and barrier properties, smart features and sustainability”, abbreviato con l'acronimo DIBBIOPACK, che mira allo sviluppo di una nuova classe di bioplastiche nanocomposite¹⁸ da impiegare nella realizzazione di nuovi imballaggi nel settore alimentare, cosmetico e farmaceutico.

Il progetto coinvolge 19 partner (PMI, centri di ricerca e industrie) provenienti da 11 paesi ed è guidata da AITIIP, un centro tecnologico con sede a Saragozza (Spagna).

I partner aderenti al progetto hanno cooperato alla selezione di matrici polimeriche biodegradabili adatte per la preparazione di materiali che soddisfino le esigenze dei produttori e degli utilizzatori finali.

I nuovi materiali che il progetto di ricerca si è proposto di sviluppare devono adattarsi ai principali processi industriali (stampaggio ad iniezione, termoformatura, extrusion blow-molding¹⁹), quindi manifestare una buona processabilità ed inoltre possedere proprietà meccaniche e termiche superiori rispetto alle attuali bioplastiche oggi in commercio; migliori proprietà barriera verso gas e vapori (in particolare ridotta permeabilità all'ossigeno), biodegradabilità ed eco-compatibilità del prodotto finale.

In quest'ambito il PLA ha dimostrato di essere un ottimo candidato per la sostituzione di polimeri olefinici, derivati dal petrolio. Tuttavia, l'applicazione su larga scala di PLA è ancora limitata perché questo materiale, come già

¹⁸ Un nanocomposito è un materiale solido multifase dove una delle fasi ha una, due o tre dimensioni minori di 100 nanometri (nm).

¹⁹ Blow moulding: stampaggio per soffiaggio, processo produttivo utilizzato per ottenere prodotti cavi in materiale plastico o vetro (ad esempio bottiglie o flaconi).

accennato nel capitolo precedente, soffre d'inconvenienti quali scarse proprietà meccaniche, scarsa resistenza termica e ridotte proprietà barriera.

Inoltre, la possibilità che un'ulteriore cristallizzazione può verificarsi a valori di temperatura al di sopra della T_g può comportare l'instabilità dimensionale dei manufatti nelle condizioni operative, e variazioni delle proprietà o deformazioni-torsioni del manufatto durante lo stoccaggio o l'utilizzo.

Un modo efficace per superare queste difficoltà risiede nell'utilizzo di specifici additivi e inoltre nella preparazione di nanocompositi a base di PLA; questi compositi mostrano cambiamenti significativi nelle proprietà fisiche, anche in presenza di piccole quantità (cioè meno del 3%) di riempitivi di dimensioni nanometriche.

La tesi in esame ha avuto come oggetto la messa a punto di formulazioni a base di polimeri biodegradabili, in particolare acido lattico, la selezione di plastificanti biodegradabili, l'ottimizzazione di produzione di nano-compositi con nano cariche inorganiche, la selezione di additivi con funzione di aumentare la melt strenght per selezionare miscele adatte alla produzione di manufatti stabili mediante stampaggio ad iniezione, estrusione con iniezione-soffiaggio e in particolare mediante estrusione con testa piana. La realizzazione e collaudo della testa piana sono state anche oggetto del presente lavoro di tesi.

I materiali oggetto del lavoro sperimentale, quindi sono stati scelti per adattarsi al processo di estrusione con testa piana e calandra, sono state analizzate la loro processabilità ed un loro possibile uso a livello industriale, in particolare nel settore dell'imballaggio.

Nello specifico sono state preparate e caratterizzate su scala di laboratorio miscele a base di due plastificanti OLA e Glyplast 206/3NL. Quest'ultimo è stato selezionato per lo scale up industriale in base ad un migliore stabilità termica e più facile gestione per alimentazione in scala pilota. Quindi è stata messa a punto una procedura per produzione su scala pilota di nanocopositi

con nano cariche inorganiche. Inoltre è stato approfondito l'effetto dell'aggiunta del Biostrenght 700 in miscele a base di PLA e PLA plastificante (Glyplast 206/3NL), nelle percentuali scelte per la produzione di manufatti mediante stampaggio ad iniezione (10% in peso) o mediante estrusione con iniezione-soffiaggio (5% in peso). Le stesse miscele sono state studiate utilizzando l'additivo OLA2 nelle stesse proporzioni del Biostrenght 700, al fine di valutare la possibile riduzione o eliminazione di quest'additivo nelle miscele.

Miscele a base di PLA, plastificante, nano fibre inorganiche e rispettivamente Biostrenght od OLA2 sono state prodotte su scala pilota come granuli ed utilizzate per la produzione di foglie mediante estrusione a testa piana e calandra. Le foglie prodotte con successo sono state caratterizzate mediante prove tensili e studio delle proprietà termiche.

Uno degli scopi della tesi è stato quello di mettere a confronto i due additivi Biostrenght 700, non biodegradabile, e l'OLA2, biodegradabile e constatarne l'eventuale sostituzione del primo con quest'ultimo; la ricerca è stata rivolta essenzialmente a migliorare la lavorabilità e stabilità del PLA senza però perderne le sue caratteristiche di biocompatibilità e degradabilità.

I provini-campione delle mescole sono stati ottenuti per iniezione con l'estrusore HAAKE MiniLab II, le cui caratteristiche tecniche vengono riportate al capitolo 6, mentre le foglie sono state realizzate tramite l'estrusore bivate corotante della ditta COMAC S.r.l. con testa piana e calandra della ditta AMUT S.p.A., sita a Novara, dove è stato svolto il tirocinio formativo.

Gli additivi sono stati incorporati alle mescole di PLA in modo da migliorare le proprietà meccaniche dei materiali finali: sono stati adottati sia plastificanti che nanofibre; l'inserimento di opportuni quantitativi dei due additivi (plastificante e riempimento) permette di ottenere materiali per applicazioni nel settore dell'imballaggio rispettivamente flessibili o rigidi. Per esempio, compositi a base PLA caratterizzati da un basso valore del modulo di Young

ed elevato allungamento a rottura possono essere considerati idonei per l'imballaggio flessibile; al contrario, compositi preparati con minore contenuto di plastificante producono materiali più rigidi.

Al termine delle prove sperimentali è stata realizzata una panoramica delle proprietà di questo sistema ibrido (PLA / additivi) attraverso l'elaborazione dei dati tratti dalle prove tensili mediante software Origin, sono stati inoltre valutati gli effetti degli additivi sulla temperatura di transizione vetrosa, e su temperatura e cristallinità del polimero.

Il tirocinio presso l'azienda AMUT S.p.A. ha avuto come oggetto lo studio del funzionamento, dell'assemblaggio e collaudo di una testa piana per estrusione di polimeri biodegradabili filmabili.

L'azienda AMUT S.p.A., leader tra i costruttori di impianti per l'estrusione delle materie plastiche, si è dimostrata molto attenta nella realizzazione delle varie fasi del progetto. Sono state controllate tutte le fasi di assemblaggio della testa piana, acquisite conoscenze sul suo utilizzo e sulle condizioni da adottare durante il processo di lavorazione di materiali polimerici.

In particolare gli obiettivi del lavoro di tesi sono stati:

- a) Ottenere per ogni agente di miscela una serie di provini.
- b) Effettuarne le prove tensili al fine di ricavare le principali proprietà meccaniche (carico a rottura, eventuale snervamento, modulo elastico, allungamento percentuale a rottura).
- c) Valutare i risultati ottenuti dall'elaborazione dati con Origin e mettere a confronto gli additivi adottati, in particolare il Biostrength 700 e l'OLA2.
- d) Ottenere foglie con spessore massimo di 1,8 mm di materiali biodegradabili mediante estrusione a testa piana e calandra.
- e) Valutare le caratteristiche di codeste foglie (spessore omogeneo e sottile) e verificarne le loro proprietà meccaniche.

I materiali utilizzati durante il lavoro sperimentale sono stati già convalidati dai produttori come utilizzabili per imballaggi alimentari, in linea col Regolamento 2023/2006/CE riguardante materiali e oggetti destinati al contatto con gli alimenti.

Cap.4 Proprietà Meccaniche Dei Materiali

Conoscere il comportamento meccanico dei materiali è molto importante per le loro lavorazioni, in particolare, come vedremo, è importante conoscere le relazioni sforzo/deformazione/rottura per la progettazione di film e stampi nelle lavorazioni industriali[19].

In questo capitolo verranno descritte le proprietà meccaniche dei materiali e i loro effetti sulle lavorazioni.

4.1 Proprietà e Lavorazioni

Le deformazioni causate dalle forze esterne agenti sui materiali possono essere di natura reversibile sia dal punto di vista meccanico che termodinamico, come le variazioni di lunghezza e degli angoli di legame, o irreversibili termo dinamicamente[20].

Di seguito vengono elencate le proprietà meccaniche dei materiali:

- ✓ *Resistenza*: la capacità di resistere ad una forza applicata senza fratturarsi.
- ✓ *Elasticità*: la capacità di ritornare alle dimensioni proprie.
- ✓ *Plasticità*: la capacità di conservare la forma imposta.
- ✓ *Duttilità*: la capacità di essere tirati in fili.
- ✓ *Malleabilità*: la capacità di essere laminati.
- ✓ *Anelasticità*: deformazione elastica dipendente dal tempo
- ✓ *Scorrimento viscoso*: capacità di deformarsi permanentemente ad un grado dipendente dal tempo di applicazione del carico
- ✓ *Fragilità*: la tendenza a fratturarsi se sottoposto ad un carico, soprattutto se di tipo impulsivo. I materiali fragili non mostrano segni premonitori dell'imminente frattura.
- ✓ *Resilienza*: la capacità di assorbire lavoro per fratturarsi in maniera fragile.
- ✓ *Tenacità*: la capacità di resistere alla frattura con grande deformazione.
- ✓ *Durezza*: resistenza all'abrasione e all'indentazione, in generale alla deformazione plastica.

In un polimero sottoposto a uno sforzo σ , la deformazione ϵ è dovuta sia alle variazioni delle lunghezze e degli angoli di legame, sia al movimento

diffusivo dei segmenti di catena nelle regioni amorfe del materiale (componente viscosa).

Quando la risposta a delle sollecitazioni meccaniche costanti varia nel tempo si tratta di un materiale viscoelastico.

Ne deriva che le proprietà meccaniche determinano la risposta dei materiali sotto l'azione di forze.

La deformazione dei materiali può essere valutata con prove statiche sottoponendo i provini a forze statiche (forze costanti nel tempo) e misurandone le deformazioni ottenute. Ciò è quello che è stato effettuato sui provini ottenuti nei laboratori dell'Università.

In base alla deformazione sviluppata, i materiali si possono classificare in:

- elastico: la deformazione prodotta è interamente recuperata alla rimozione della forza;
- elastoplastico: superato un certo valore di forza, la deformazione diventa permanente;
- elastomerico: ampia deformazione recuperabile per bassi valori di tensione;
- viscoelastici ed anelastici: la deformazione dipende dal tempo di applicazione della forza.

Queste classificazioni vengono valutate tramite i diagrammi tensione/deformazione (σ - ϵ).

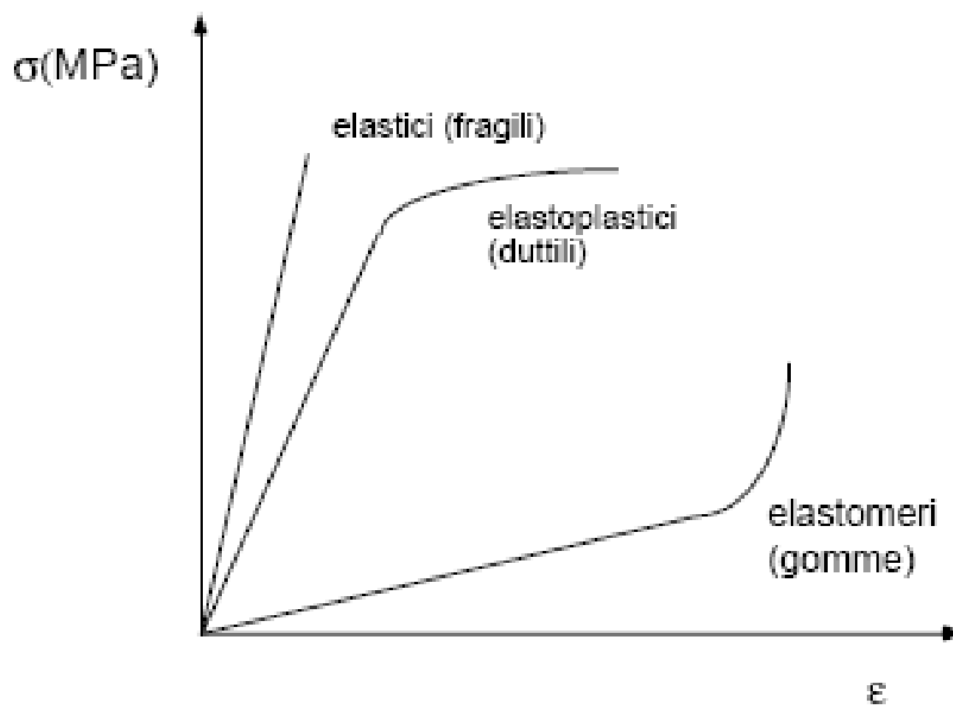


Figura 10. Diagramma tensione/deformazione (σ - ϵ).

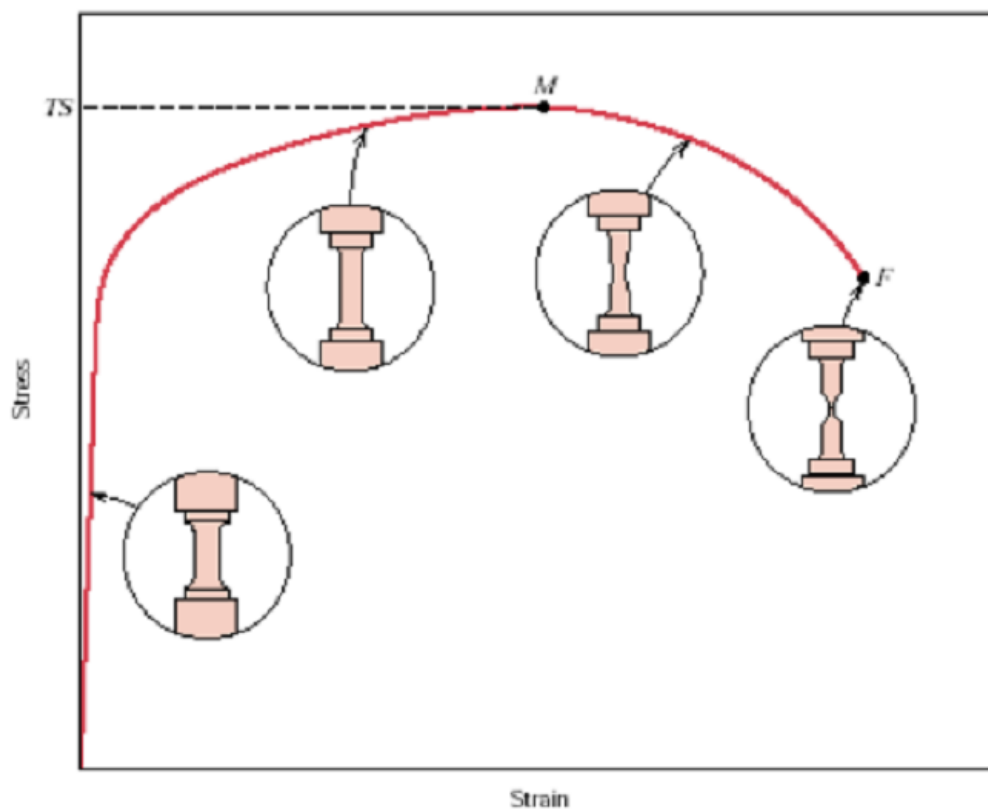


Figura 11. Diagramma tensione/deformazione (σ - ϵ) in cui è possibile visualizzare il tipico comportamento a frattura (punto F) e la massima resistenza a trazione o snervamento (TS: tensile strenght; punto M).

Ogni forza applicata ad un materiale determina uno sforzo:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

L'elasticità è governata dalla legge di Hooke:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

E è un parametro che caratterizza la resistenza del solido alla deformazione uniassiale ed è detto modulo di Young o modulo di elasticità.

In base alle loro proprietà, i materiali possono subire diversi tipi di lavorazione.

Di seguito si riportano le principali lavorazioni dei materiali termoplastici²⁰, in quanto i materiali della tesi appartengono a questa categoria, mentre non verranno citate tutte le altre lavorazioni dei materiali termoindurenti²¹ e degli elastomeri²².

I polimeri termoplastici per essere trasformati in manufatto prevedono la fluidificazione, la formatura ed il raffreddamento. Queste fasi possono essere eseguite in diversi modi nei vari processi.

Questi processi possono essere:

- estrusione: nel processo di estrusione la resina termoplastica viene introdotta in un cilindro riscaldato, portata allo stato fuso, spinta da una vite rotante e forzata a passare in modo continuo attraverso un profilo sagomato, chiamato testa di estrusione, dove assume la forma desiderata e quindi raffreddata.
- stampaggio ad iniezione: è un processo ciclico e discontinuo, consiste nel riscaldare il materiale alimentato da una tramoggia e plastificarlo in una vite contenuta in un cilindro, nell'iniettarlo periodicamente in uno

²⁰ Termoplastici: polimeri a catena lineare o ramificata, non reticolati; in cui l'assenza di legami trasversali forti tra le catene ne permette lo scorrimento reciproco attraverso un aumento di temperatura.

²¹ Termoindurenti: polimeri reticolati per cui la presenza di forti legami tra le catene (struttura reticolare) impedisce lo scorrimento reciproco tra le catene; il materiale rimane rigido all'aumentare della temperatura.

²² Gli elastomeri, o gomme, sono materiali polimerici le cui dimensioni possono variare enormemente sotto sforzo, e poi ritornare ai valori originali (o quasi) quando lo sforzo che ha provocato la deformazione viene rimosso.

stampo con la forma desiderata e successivamente raffreddato. In un ciclo di stampaggio della durata variabile, dai pochi secondi a diversi minuti, s'individua la chiusura dello stampo, l'iniezione, il raffreddamento del materiale nello stampo, l'apertura dello stampo e l'estrazione del pezzo stampato.

- termoformatura: è un processo discontinuo che permette di trasformare semilavorati come lastre piane in oggetti dalla forma voluta (es. vassoi, porte di frigorifero, ecc.) mediante uno stampo. La lastra deve essere prima riscaldata, di solito con lampade infrarosse, e poi messa sullo stampo dove assume la forma con applicazione del vuoto, di pressione d'aria o di un controstampo.
- calandratura: serve per produrre laminati di vari spessori e larghezze in modo continuo mediante schiacciamento del polimero fuso tra dei cilindri metallici. Una calandra è costituita da diversi cilindri metallici ruotanti che possono essere riscaldati per fluidificare il polimero e dare lo spessore o raffreddati per mantenere lo spessore.

Oltre a queste tecnologie principali ve ne sono altre ausiliarie, una tra le più usate è lo stampaggio per soffiatura (blow molding) che può essere effettuato su pre-forme ottenute sia per stampaggio ad iniezione sia per estrusione. Queste pre-forme tubolari vengono riscaldate, se già non lo sono, e dopo la collocazione nell'apposito stampo vengono investite internamente da aria pressurizzata in modo da assumere la forma dello stampo. È il sistema utilizzato per ottenere bottiglie di plastica, flaconi, etc.

Cap. 5 Estrusione

In questo capitolo verrà esposto il processo di estrusione nelle sue diverse tipologie e mostrato il funzionamento dell'estrusore come mezzo di lavorazione delle materie plastiche.

Nello specifico verrà descritto il funzionamento della testa piana e della calandra realizzate presso la ditta AMUT S.p.A. in convenzione con l'università di Pisa, seguite dalla candidata nello svolgimento del tirocinio formativo. Calandra e testa piana sono state consegnate al Dipartimento di Ingegneria Civile ed Industriale dell'Università di Pisa, in comodato d'uso.

5.1 Tecnologia di lavorazione: l'estrusione

Tra le tecnologie di lavorazione dei materiali polimerici, l'estrusione occupa una posizione preminente per versatilità e vastità d'impiego[21].

L'estrusione è un processo di produzione industriale di deformazione plastica che consente di produrre pezzi a sezione costante (ad esempio tubi, barre, profilati, lastre).

L'estrusione consiste essenzialmente nel forzare per compressione il materiale, reso pastoso e flessibile dalle alte temperature a cui è stato sottoposto, a passare attraverso una sagoma ("matrice" o "filiera") dotata di uno o più fori che impartisce al profilato polimerico un'opportuna geometria che si vuole ottenere. Il materiale viene introdotto sotto forma di granuli ("pellet") o in polvere; il calore prodotto dall'attrito con le pareti dell'estrusore e da resistenze elettriche ne causa la "fusione" (nel caso di polimeri cristallini) o il "rammollimento" (nel caso di polimeri amorfi o semicristallini).

All'uscita dalla matrice il materiale viene raffreddato per immersione in un bagno d'acqua o, nel caso della gomma, sottoposto a vulcanizzazione²³. La

²³ La vulcanizzazione è un processo di lavorazione della gomma, la quale viene legata chimicamente allo zolfo mediante riscaldamento. Attraverso questo processo si ottiene un materiale elastico e poco rigonfiabile se tenuto a contatto con solventi organici.

compressione del materiale a monte della matrice è ottenuta attraverso una vite che spinge il materiale verso la testa di estrusione.

L'estrusore può essere monovite o bivate; in quello bivate le due viti parallele possono ruotare nello stesso senso (estrusore bivate co-rotante, se è necessario realizzare pressioni particolarmente elevate, come nel caso della dissoluzione di materie plastiche l'una nell'altra) o in senso opposto (estrusore bivate contro-rotante, quando si vuole ottenere una maggiore portata).

Nei primi si verifica un maggior contatto tra il materiale e le pareti del cilindro rendendo così efficiente il riscaldamento per via termica; mentre in quelli controrotanti il materiale tende ad accumularsi nelle due zone di contatto tra le viti. Il materiale avanza grazie all'azione delle ali di filettatura. Questi sforzi di taglio che si manifestano sul materiale sono elevati, ma non interessano tutto il materiale che si è accumulato. Ciò permette, rispetto ad un corotante, di sviluppare un più efficiente pompaggio e dunque più alti valori di materiale finale, utilizzabili in processi in cui l'aspetto di buona miscelazione è secondario. Anche il tempo di residenza del polimero è differente, nel corotante il tempo di permanenza risulta maggiore, in modo da ottenere una maggiore miscelazione, ma se il polimero è termolabile²⁴ comincia a degradare, a causa anche degli elevati sforzi di taglio su tutto il materiale. Perciò il polivinilcloruro (PVC) in polvere viene lavorato con estrusori bivate controrotanti, caratterizzati da tempi di residenza piuttosto bassi, se in granuli, invece, può essere lavorato anche con estrusori monovite (progettati anche dalla ditta AMUT S.p.A.), ma adottando delle velocità di rotazione più ridotte rispetto a quelle utilizzate per esempio per le poliolefine . Se il materiale aderisce fortemente alla vite e scivola sulla superficie del cilindro la quantità di materiale che esce dall'estrusore è nulla, dato che il materiale ruota con la vite senza essere spinto in avanti; quindi per

²⁴ Termolabile: di composto chimico che subisce modificazioni sotto l'azione del calore.

raggiungere la massima portata, il materiale deve scivolare il più possibile sulla vite ed aderire al massimo sul cilindro. In questa condizione, infatti, il materiale ruota ad una velocità inferiore a quella della vite e quindi viene spinto in avanti dalle creste dei filetti. Il polimero, quindi, si sposta lungo la vite per trascinamento. Lungo la vite si genera quindi un profilo di pressione crescente dalla tramoggia verso la filiera. Sotto la tramoggia la pressione è uguale a quella atmosferica, così come all'uscita della filiera. All'ingresso della filiera deve esserci invece la pressione necessaria per espellere il polimero nelle date condizioni di temperatura e portata [21].

Il tipo più semplice di estrusore è un estrusore monovite, composto da quattro elementi fondamentali [22]:

- dispositivo di alimentazione, tipicamente una tramoggia o un dosatore gravimetrico (Figura 12), che alimenta il processo di estrusione con il materiale plastico da lavorare;
- motore, comandato da un inverter, che aziona la vite facendola ruotare in modo da far avanzare il materiale verso l'uscita;
- vite alloggiata in un cilindro dove avviene il passaggio del materiale dallo stato solido allo stato fuso;
- testa di estrusione dove il materiale transita verso l'uscita nella forma desiderata.

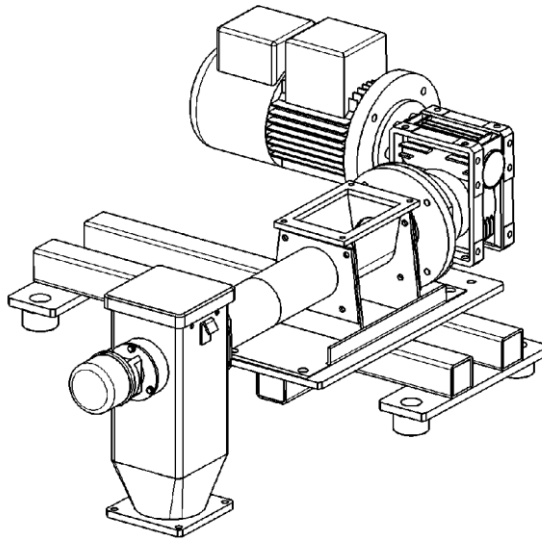


Figura 12. Dosatore (disegno rilasciato dall'AMUT S.p.A.)

Le zone operative di un estrusore possono considerarsi essenzialmente tre:

- zona di trasporto del solido (detta anche zona di alimentazione, “feeding zone”);
- zona di fusione o di plastificazione (“plastication zone”);
- zona di trasporto del fuso (detta anche zona di dosaggio o di pompaggio, “metering zone” o “pumping zone”).

Sezione di alimentazione: il polimero viene alimentato in granuli o in forma di polvere tramite tramogge e trasportato dalla vite fino alla zona di “plastificazione”. Quando si richiede inoltre la miscelazione, come nella compoundazione²⁵ di cariche in polvere e polimero, si utilizzano sistemi di dosatori ponderali e/o volumetrici controllabili via calcolatore, in modo da controllare con precisione la quantità di materiale introdotto e gestirne la portata che potrebbe condizionare l'azione meccanica della vite sul materiale.

²⁵ La compoundazione di materie plastiche, o plastic compounding, è la preparazione di formulazioni attraverso lo scioglimento e la miscelazione di polimeri allo stato fuso, additivi e/o cariche. Ci sono diversi criteri fondamentali per ottenere una miscela omogenea dalle differenti materie prime. La miscelazione dispersiva e distributiva così come il calore sono fattori importanti e avvengono attraverso l'utilizzo di estrusori bivate (co- e contro- rotanti) opportunamente settati.

La capacità di trasporto di questa zona iniziale dipende dalla materia prima, dalla forma della vite, ma anche dalle caratteristiche della bocca di alimentazione. In quanto la portata dell'estrusore è uguale alla quantità di polimero alimentato, si deve evitare che una non perfetta progettazione della bocca di alimentazione limiti la portata dell'estrusore.

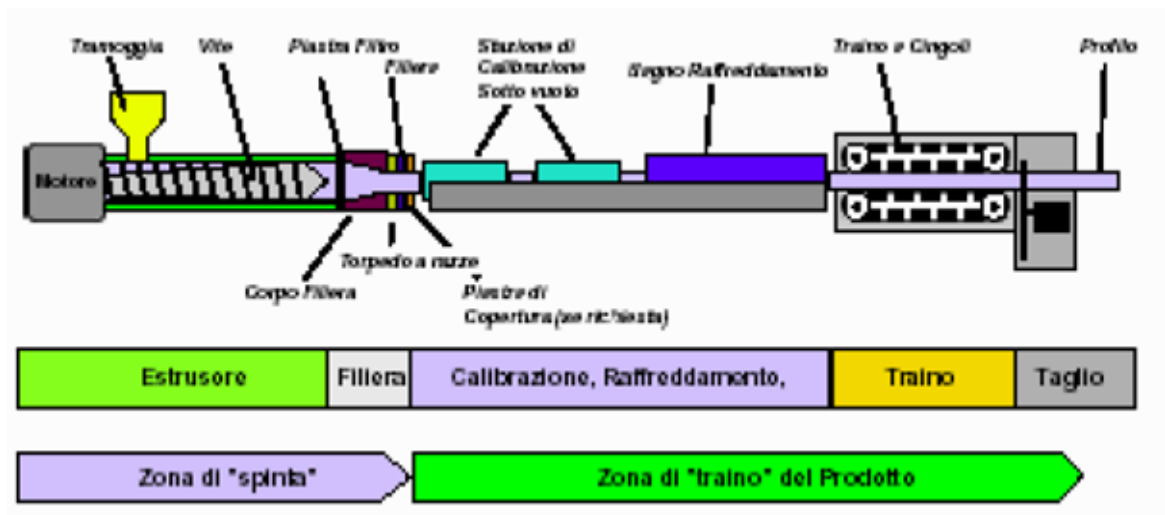


Figura 13. Schema di impianto di estrusione monovite.

Il principio di funzionamento della zona di alimentazione è basato sull'equilibrio delle forze di attrito fra il polimero, il cilindro e la vite (trascurando, in prima approssimazione, il contributo dato dall'attrito fra polimero e pareti dei filetti). Cilindro e vite possono modellarsi come due piatti paralleli, in cui il piatto che rappresenta il cilindro si muove con velocità V_s rispetto a quello che rappresenta la superficie della vite. Il polimero solido è compresso sotto la pressione P . I due piatti esercitano sul solido polimerico due forze opposte F_c e F_v date, secondo la legge di Coulomb, da:

$$F_c = P * S_c * \mu_c \quad F_v = P * S_v * \mu_v$$

dove S_c e S_v sono le superfici di contatto (supposte uguali nel modello dei piatti paralleli) e μ_c e μ_v sono rispettivamente i coefficienti di attrito polimero-cilindro e polimero-vite.

Come già accennato in precedenza, possono distinguersi due casi:

- $\mu_v > \mu_c$, e quindi $F_v > F_c$: il polimero aderisce alla vite, gira con questa e quindi, come accennato precedentemente, il materiale non avanza e dunque non esce;
- $\mu_v < \mu_c$, e quindi $F_v < F_c$: il polimero aderisce al cilindro e quindi si muove rispetto alla vite con una velocità che cresce al crescere del rapporto μ_v/μ_c [21].

Queste forze agiscono sul polimero solido, compattandolo e facendolo contemporaneamente strisciare sul cilindro, con conseguente generazione di calore che spesso viene rilevata come un surriscaldamento del cilindro (si intende per surriscaldamento il fatto che la temperatura raggiunta a regime del cilindro supera la temperatura di lavoro impostata). Vengono riportate in Figura 13 curve di efficienza di trasporto di solidi in funzione di μ_c . Le curve sono riferite alla stessa pressione. Al crescere del valore di μ_c , cresce la portata, che invece decresce con il coefficiente μ_v . Si nota che la dipendenza da μ_c è molto forte per bassi valori di questo parametro, mentre diviene quasi insensibile a valori elevati.

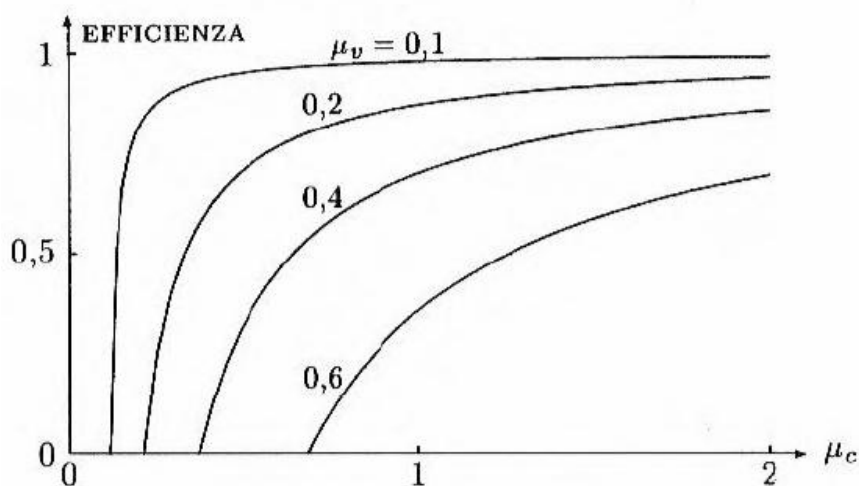


Figura 13. Efficienza della sezione di alimentazione di solidi (proporzionale alla portata) in funzione del coefficiente di attrito polimero-cilindro (μ_c), indicati anche i coefficienti d'attrito polimero-vite (μ_v).

Inoltre anche il passo e l'inclinazione del filetto sono parametri importanti nell'ottimizzare la portata nella zona di alimentazione. La portata (Q) raggiunge un valore massimo per determinati valori del passo e dell'inclinazione del filetto (angolo θ). I valori di questi parametri dipendono dai coefficienti d'attrito. In particolare, al crescere di μ_v cresce l'inclinazione ottimale (Figura 14) e al crescere di μ_c , cresce il passo che massimizza la portata. Valori ottimali dell'angolo di inclinazione sono generalmente compresi tra 15 e 25 gradi²⁶.

²⁶ Una soluzione in uso consiste nel costruire la vite in modo che il suo passo sia uguale al suo diametro (diametro interno del cilindro). In tal caso $\theta = 17^\circ 40'$.

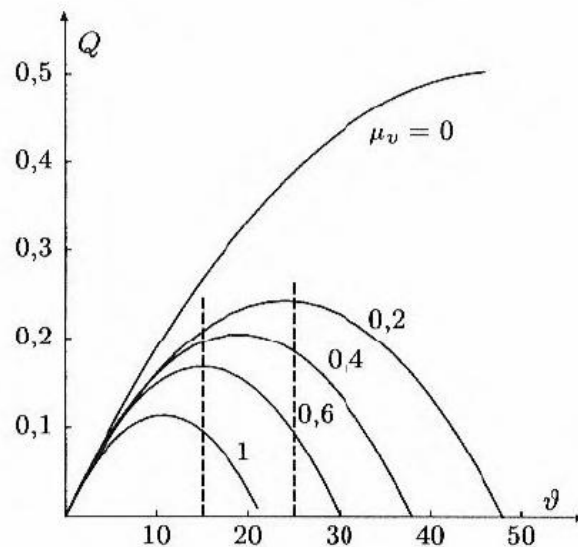


Figura 14. Portata della sezione di trasporto di solidi in funzione dell'angolo di inclinazione del filetto, per i valori del coefficiente d'attrito polimero-vite (μ_v) indicati.

Sezione di estrusione: consiste nel sistema vite-cilindro dove il polimero viene fuso e trasportato. Questa è la zona dove avviene la fusione ed è suddivisa in diverse zone, il cui numero può variare da poche unità a dieci o più, dotate di resistenze per il riscaldamento del materiale proveniente dalla tramoggia di alimentazione. In genere alcune di queste zone sono anche dotate di ventole per il raffreddamento, che, in base alla tipologia di estrusione, possono tuttavia non essere utilizzate. Il riscaldamento, controllato via software, costituisce la rampa di temperature più adatta alla corretta fusione del polimero e alla modulazione della sua viscosità [21][22].

A partire dalla zona di alimentazione la temperatura del polimero va crescendo sia a causa del riscaldamento delle resistenze esterne, sia a causa dell'attrito fra le superfici metalliche ed il polimero solido. Dopo una lunghezza pari ad alcuni diametri di cilindro, il polimero comincia a fondere all'interfaccia col cilindro. Questa zona è particolarmente importante per il buon funzionamento dell'estrusore in quanto alimenta direttamente la successiva zona di trasporto del fuso, che è il cuore dell'estrusore. Il polimero, estratto dai canali della vite nella zona in cui comincia a fondere,

mostra un sottile film liquido all'interfaccia col cilindro riscaldato, ben distinto dal resto del materiale ancora in forma granulare. Il fronte di questo film non va spostandosi parallelamente a se stesso verso il nocciolo della vite, ma forma una zona liquida più profonda lungo il filetto posteriore (rispetto alla direzione di avanzamento del materiale) che va assottigliandosi verso il filetto anteriore. Una volta formatosi il film liquido, e quando il suo spessore supera quello compreso fra il diametro interno del cilindro e la cresta del filetto, si genera una pressione data dalla relazione:

$$\Delta P = \frac{6\eta V}{\sin \theta} \frac{\delta - \delta_f}{\frac{\delta_f^3}{e} + \frac{\delta^3}{W}}$$

dove:

η : viscosità del fluido;

θ : inclinazione del filetto;

e : spessore del filetto;

W : ampiezza del canale in cui è contenuto il polimero;

δ_f : distanza cresta-cilindro (traferro);

δ : spessore del liquido;

V : la velocità tangenziale della vite alla parete del cilindro.

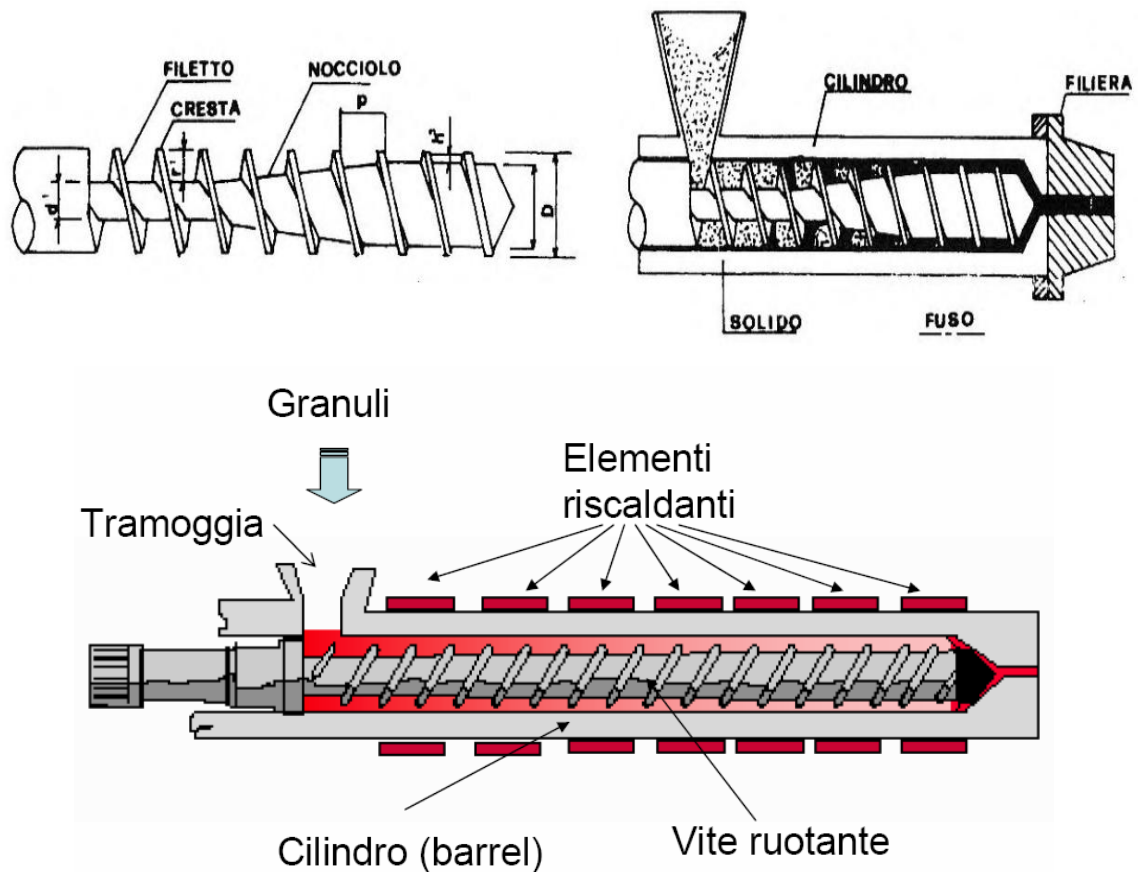


Figura 15. Rappresentazioni di un estrusore monovite.

Appare chiaro che la pressione cresce notevolmente quando $\delta > \delta_f$. Quando la pressione raggiunge il valore necessario a deformare il letto di polimero solido, allora si formerà una zona liquida (“tasca” o “pozzetto”) a partire dal filetto posteriore (vedi Figura 16a). All’interno di questa tasca si verifica una rotazione del liquido che va a riscaldare il solido adiacente che a sua volta fonde. Il processo procede fino a che tutto il solido è fuso. Questo meccanismo è noto come plastificazione sul retro-filetto (“back-flight plastification”). In Figura 16b è mostrata una sezione assiale della vite nella zona di plastificazione che mostra il materiale solido e il fuso (in colore nero) in corrispondenza di sei passi successivi della vite.

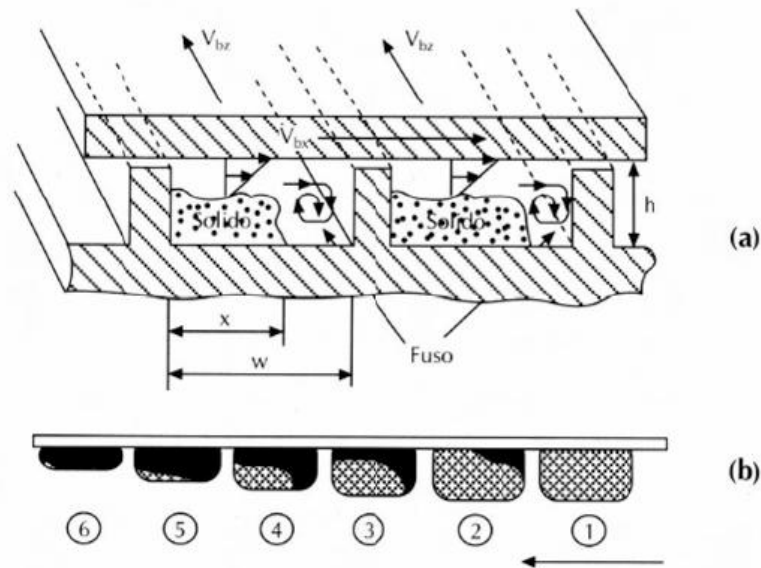


Figura 16. Schematizzazione dei processi attivi nella zona di plastificazione.

La velocità di fusione, la velocità cioè con cui il fronte liquido si propaga verso il filetto successivo, può essere valutata considerando il bilancio di massa e di calore all'interfaccia liquido-solido. È opportuno scegliere un sistema di coordinate spaziali solidale con la vite, rispetto al quale il cilindro ruota mentre la vite resta apparentemente ferma. Il bilancio di massa è riconducibile alla relazione:

$$\text{Equazione 1} \quad V_s \cdot \rho_s \cdot X = \frac{V}{2} \cdot \rho_l \cdot \delta$$

dove X è la larghezza del solido dentro il canale della vite, ρ_s e ρ_l sono le densità del solido e del liquido, V_s è la velocità del solido e V quella lineare del cilindro nella direzione perpendicolare al filetto, che è anche la velocità del liquido a contatto con il cilindro. Assumendo che la velocità del liquido vari linearmente tra V (a contatto con il cilindro) e 0 (a contatto con la vite), nell'Equazione (1) essa viene espressa dal valore medio $V/2$.

Il bilancio di calore all'interfaccia è:

$$\text{Equazione 2} \quad V_s \cdot \rho_s \cdot [c_{ps}(T_m - T_s) + \lambda] = \left[\frac{k_l(T_c - T_m)}{\delta} \cdot \frac{\eta V^2}{2\delta} \right]$$

Dove λ e c_{ps} sono rispettivamente il calore latente di fusione (per unità di massa) ed il calore specifico, k_l è la conduttività termica del liquido e T_c , T_m e T_s , sono rispettivamente le temperature del cilindro, di fusione e del solido. La fusione del polimero solido sarà quindi tanto più veloce quanto maggiore è il termine di dissipazione viscosa, $\eta * V^2/2\delta$, e di conduzione, $k_l(T_c - T_m)/\delta$. La velocità di fusione può quindi essere aumentata usando:

- elevate temperature del cilindro;
- alte velocità di rotazione.

Al crescere di questi due parametri aumenta, però, la temperatura del fuso che, a causa del calore generato dall'attrito viscoso, può raggiungere valori maggiori di quello stabilito.

Dal rapporto fra i due termini a destra dell'Equazione 2 si ottiene il numero di Brinkman, indicato con il simbolo Br.

$$\text{Equazione 3} \quad Br = \frac{\eta V^2}{k_l(T_c - T_m)}$$

È possibile verificare che se $Br < 2$, la dissipazione viscosa non è molto importante e la temperatura del fuso resta minore di quella impostata sul cilindro. Se $Br > 2$, la dissipazione viscosa diviene significativa e la temperatura del fuso può diventare maggiore di quella impostata.

Le caratteristiche geometriche della vite di un estrusore il cui cilindro ha diametro interno D possono essere mostrate come in Figura 17.

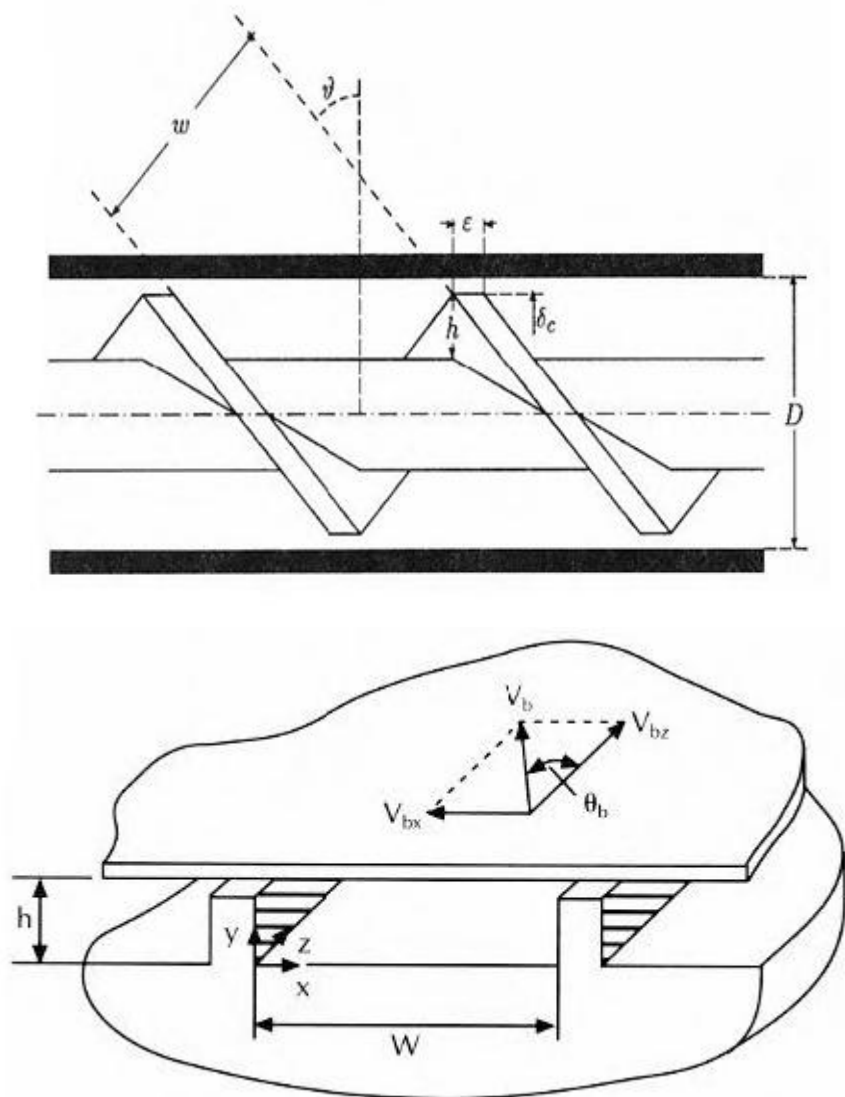


Figura 17. Sezioni della vite di un estrusore (in alto) e del canale di estrusione (in basso).

Nella parte finale dell'estrusore il materiale allo stato fuso esce attraverso uno o più ugelli a seconda della forma voluta. Questa parte finale prende il nome di testa o filiera: il fuso polimerico passa attraverso la testa d'estrusore spinto dalla differenza ΔP tra la pressione esistente alla fine della vite e quella atmosferica, che vi è fuori.

Studiando il flusso all'interno di un estrusore, la portata con una vite a passo costante è data da:

$$\text{Equazione 4} \quad Q = \frac{V_z \cdot w \cdot h}{2} - \frac{w \cdot h^3}{12\eta} \frac{\partial P}{\partial z}$$

Raccogliendo in un solo termine tutti i fattori geometrici, per una vite a passo costante si ha:

$$Q = A \cdot N - \frac{B}{\eta} \Delta P \quad \text{Equazione 5}$$

Dove il primo termine rappresenta la portata di trascinamento (Q_d) che sposta il fuso polimerico verso la fine della vite, mentre il secondo termine rappresenta la portata dovuta alla pressione (Q_p) che spinge il polimero in senso opposto al trascinamento.

Quindi l'Equazione 4 della portata consiste di un termine di trascinamento (Q_d) ed uno di pressione (Q_p). Il primo è proporzionale alla profondità del filetto h , alla sua larghezza w e, tramite la velocità del cilindro parallela all'asse z , V_z ($V_z = V \cdot \cos\theta = \pi \cdot D \cdot N \cdot \cos\theta$), al diametro della vite D , alla velocità di rotazione N ed all'inclinazione del filetto θ . Dato che, come si deduce dalla Figura 16, la larghezza del filetto è proporzionale a $D \cdot \sin\theta$ e quindi, a sua volta, proporzionale al diametro, si ha:

$$Q_d \propto D^2 \cdot N \cdot h \cdot \sin\theta \cos\theta \quad \text{Equazione 6}$$

Si ha dunque una forte dipendenza dal diametro. La portata per retroflusso dipende invece fortemente dall'altezza del filetto:

$$Q_p \propto \frac{D \cdot h^3}{\eta} \sin\theta \frac{\partial P}{\partial z} \quad \text{Equazione 7}$$

Si ha quindi una notevole caduta di portata netta al crescere dell'altezza del filetto.

Una volta stabilita la geometria dell'estrusore e della filiera, per variare la portata si può variare o il numero di giri, variando così la caratteristica della vite, o variare la temperatura, agendo quindi sulla viscosità.

La portata dell'estrusore dipende quindi da:

- caratteristiche geometriche dell'estrusore;
- velocità di rotazione della vite;
- temperatura.

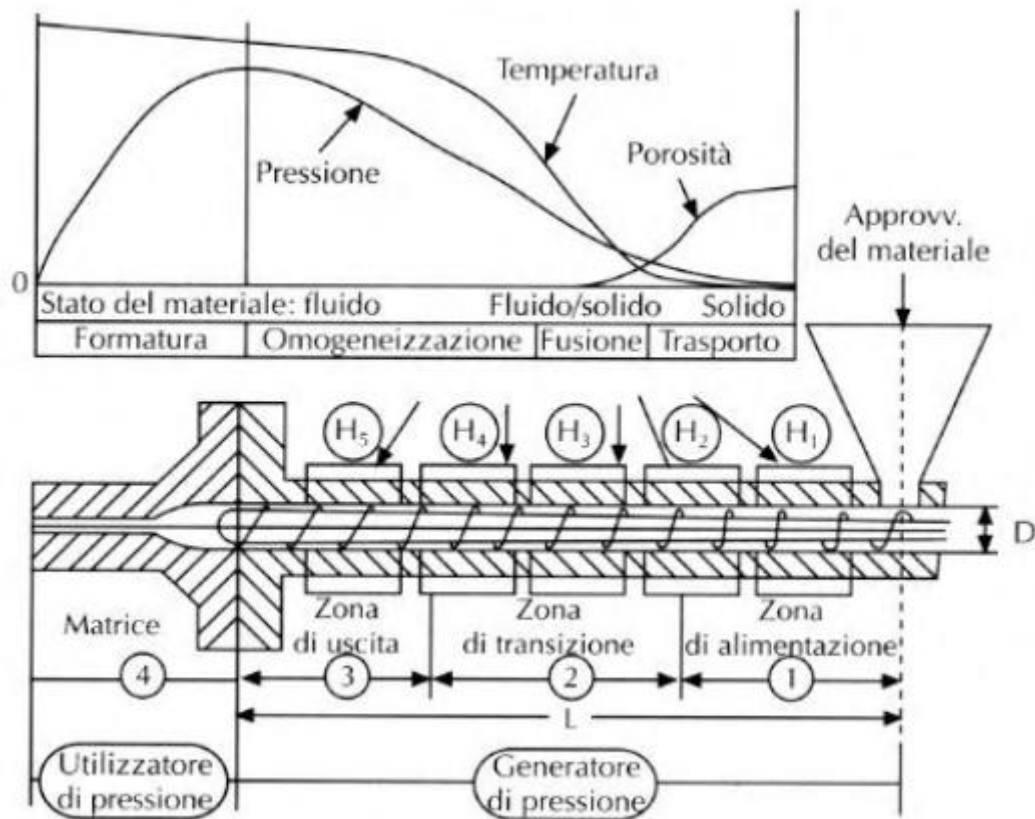


Figura 18. Andamenti della pressione, porosità e temperatura in un estrusore monovite.

L'effetto della variazione del numero di giri sulla portata è schematizzato in Figura 19a. La caratteristica della vite si innalza proporzionalmente a N e l'intersezione con la caratteristica della filiera si sposta verso portate e pressioni più elevate.

L'effetto della temperatura è invece più complesso. Infatti, potendo variare la temperatura sia nella zona finale dell'estrusore che nella filiera, si deve analizzare cosa succede alla portata ed alla pressione al variare della

temperatura in ogni singola zona. In Figura 19b sono riportate le caratteristiche della vite e della filiera a due diverse temperature, $T_2 > T_1$.

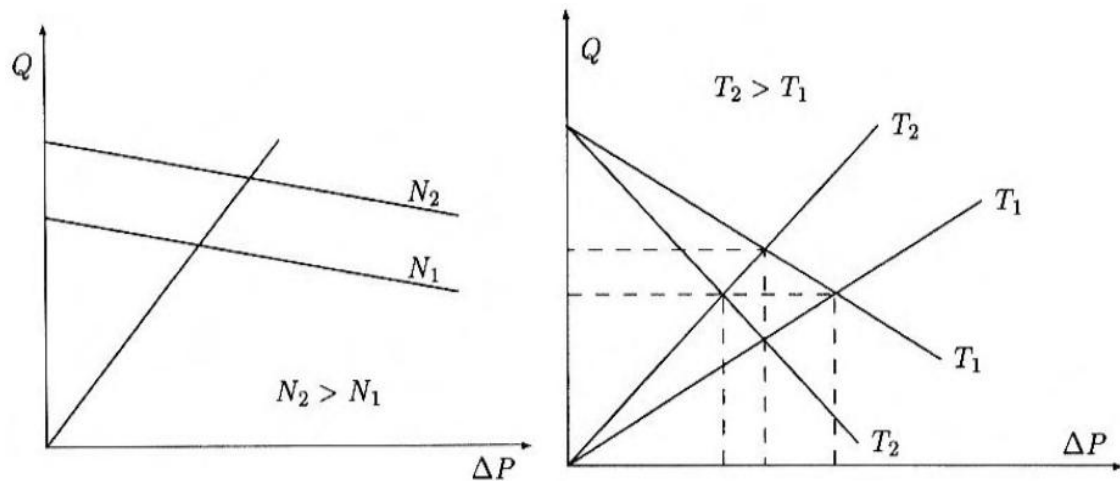


Figure 19a: rappresentazione dell'effetto della velocità di rotazione sulla caratteristica della vite; 19b: rappresentazione dell'effetto della temperatura sulle caratteristiche della vite e della filiera: variazione del punto di lavoro.

Rispetto alla condizione iniziale, T_1 in ambedue le zone, si può aumentare la temperatura in una o in entrambe le zone. Qualora si aumenti la temperatura da T_1 a T_2 della parte finale dell'estrusore, diminuiscono la viscosità e la pressione finale, in relazione con la portata nell'estrusore secondo l'Equazione (5). In pratica, come mostrato in Figura 19b, aumenta l'inclinazione della caratteristica della vite, e quindi diminuisce la portata del punto di lavoro dell'estrusore completo (intersezione della caratteristica della vite a T_2 e della filiera a T_1).

Dall'Equazione 8 si evince che la portata è correlata alla caduta di pressione secondo l'equazione di Poiseuille (dove k è una costante dipendente dalla geometria della testa: ad esempio, $k = \pi \cdot R^4 / 8L$ per un capillare cilindrico di raggio R e lunghezza L), cioè il fuso polimerico passa attraverso la testa d'estrusore spinto dalla differenza ΔP tra la pressione esistente alla fine della vite e quella atmosferica:

$$Q_{fil} = k \frac{\Delta P}{\eta} \quad \text{Equazione 8}$$

Poiché la portata nel foro d'estrusione è uguale a quella nell'estrusore ($Q_{fil} = Q$), dal confronto tra le Equazioni (5) e (8) si ottiene:

$$Q = \frac{k \cdot A \cdot N}{k + B} \quad \text{Equazione 9}$$

Se si innalza la temperatura nella filiera lasciandola inalterata nell'estrusore, la caratteristica della vite rimane invariata, mentre si ha un aumento della portata nella filiera dovuta alla diminuzione della viscosità, secondo l'Equazione (8). Di conseguenza aumenta la portata del punto di lavoro, determinato dall'intersezione della caratteristica della vite a T1 e della filiera a T2.

Le Equazioni (5) e (8) della portata nell'estrusore e nella filiera sono rappresentate graficamente in Figura 20. Tali curve costituiscono le caratteristiche, rispettivamente, della vite e della filiera.

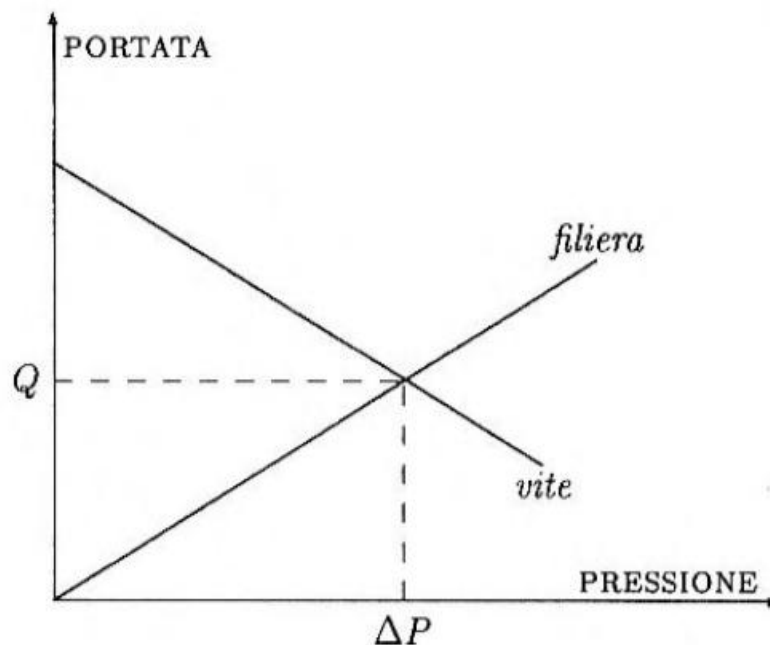


Figura 20. Caratteristiche della vite e della filiera di un estrusore.

La portata nell'estrusore massima per $\Delta P = 0$, dipende solo dal numero di giri (oltre che dalla geometria della vite) e diminuisce linearmente, nell'ipotesi di fluido newtoniano e operazione isoterma, al crescere della pressione. La portata nella filiera è, invece, nulla per valore zero della pressione e, nelle stesse condizioni sopra citate, cresce linearmente con la pressione. Il punto d'incontro delle due curve, Equazione (9), rappresenta il punto di lavoro dell'estrusore completo e fornisce i valori di pressione e portata.

Infine, come mostrato in Figura 19b, se si innalza ugualmente la temperatura in ambedue le zone, non si ha sostanziale variazione della portata al punto di lavoro, poiché si variano della stessa entità le inclinazioni, di segno opposto, delle Equazioni (5) e (8). Si ottiene, però, una significativa diminuzione della pressione.

Quindi, come si può dedurre variando il numero di giri, la vite assolve un ruolo rilevante, la geometria del suo profilo è di fondamentale importanza in modo da non portare ad eccessive pressioni. La vite viene opportunamente modulata in base al polimero da lavorare, possono essere inserite sezioni diverse da risultare più o meno aggressive nella trasmissione delle sollecitazioni del materiale. Una geometria della vite, che consente un'elevata miscelazione e trasmissione di elevati sforzi di taglio, è quella sinistrorsa: il polimero fuso tende ad essere rimandato a monte (controcorrente), mentre il suo flusso netto verso la filiera avviene attraverso la luce tra cilindro e filetto della vite.

Il parametro che caratterizza la vite di un estrusore è il numero di diametri (L/D), ovvero il rapporto tra la lunghezza totale della vite ed il suo diametro esterno; questo parametro è una misura indicativa della capacità di lavorare e miscelare il materiale; alti valori del rapporto indicano normalmente buone caratteristiche di miscelazione e buone capacità di fusione.

Un altro parametro di rilevanza è il rapporto di compressione tra la profondità del canale nella zona iniziale di alimentazione e quella nella zona finale di

laminazione o di “metering”. Ciò tiene conto della portata volumetrica del materiale, che diminuisce quando i granuli o la polvere si compattano nella zona del fuso, in questa zona l’aria e l’umidità tornano indietro in controcorrente attraverso il materiale alimentato, oppure allontanate tramite un caminetto.

5.1.1 Vite di un estrusore standard

La maggior parte delle viti adottate in un estrusore standard o convenzionale oggi in uso posseggono le caratteristiche qui elencate:

lunghezza totale: 20 - 30 D;

lunghezza della sezione di alimentazione: 4 - 8 D;

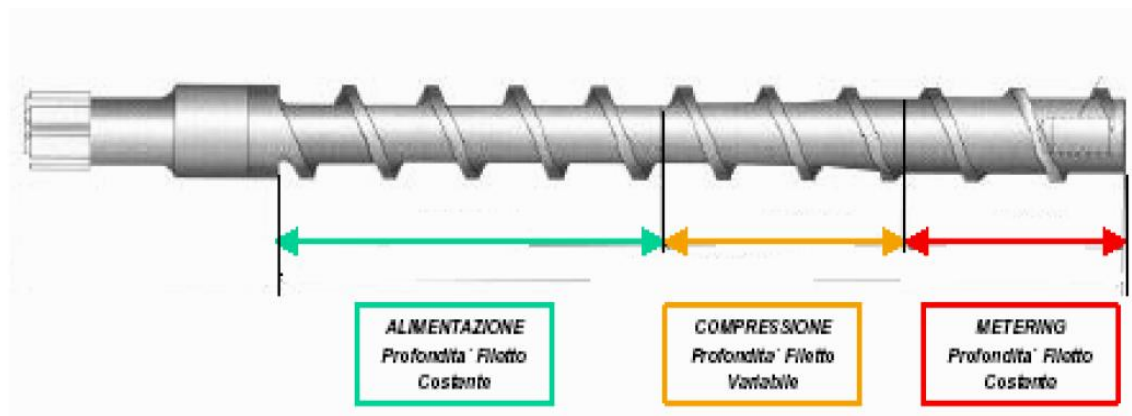
lunghezza della sezione di laminazione o “metering”: 6 - 10 D;

passo del filetto: 1 D (angolo di elica, cioè angolo di inclinazione tra cilindro e filettatura: $17,66^\circ$);

profondità filetto: 0,1 D;

profondità del canale nella sezione di alimentazione: 0,15 - 0,20 D;

rapporto profondità canale o rapporto di compressione tra la profondità del canale nella zona iniziale di alimentazione e quella finale di laminazione: 2-4.



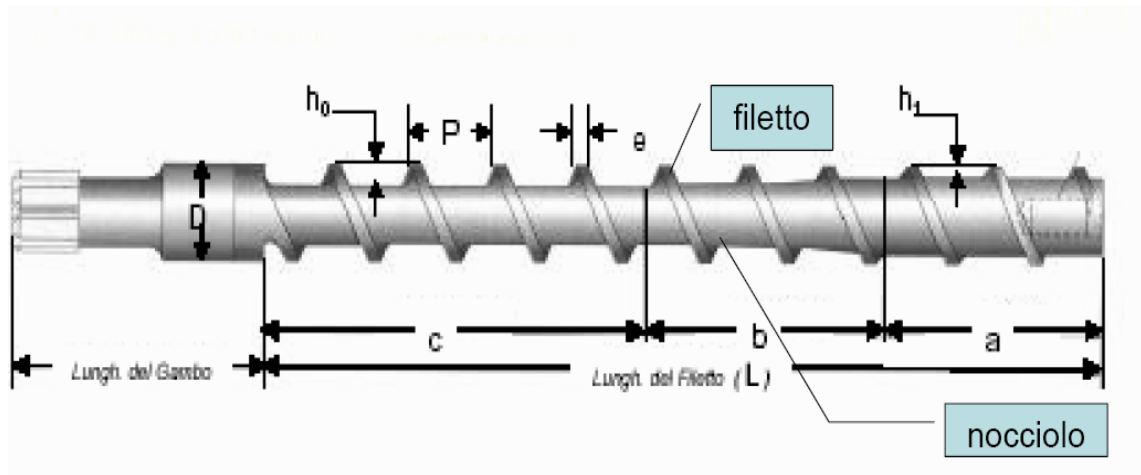


Figura 21. Rappresentazione delle caratteristiche di una vite.

In Figura si indicano con:

D = diametro della vite

h_0 = profondità della cava nella zona di alimentazione

h_1 = profondità della cava nella zona di dosaggio

P = Passo della vite = D

e = larghezza della cresta

c = zona di alimentazione

b = zona di compressione

a = zona di laminazione

Non esiste una geometria ottimale della vite che vada bene per qualsiasi tipo di polimero, le modifiche apportate alle viti oggi adottate sono innumerevoli ed impossibili da menzionare poiché la geometria viene modificata in base alle esigenze del prodotto che si vuole ottenere.

Ad esempio, come già abbiamo accennato nel precedente paragrafo, la variazione del passo permette di trovare angoli d'elica (inclinazione del filetto) localmente ottimali, la sua riduzione causa una compressione laterale del materiale nel canale, ma non dà un'alta performance alla vite. Una vite a passo ridotto viene progettata principalmente per esercitare un minimo taglio al polimero; in genere è caratterizzata da un rapporto L/D di 10 ed utilizzata

per estrarre la gomma. Un estrusore con una riduzione variabile del passo (VRP) viene spesso utilizzato per estrarre l'LLDPE (polietilene lineare a bassa densità), in questa geometria il consumo energetico tra i filetti gioca un ruolo predominante. Il consumo energetico potrebbe essere ridotto aumentando l'angolo d'elica e la distanza tra i filetti (cioè il passo) e riducendo la profondità dei filetti. Uno svantaggio di aumentare la distanza però è la ridotta capacità di fusione e il ridotto scambio di calore tra il polimero fuso e la parete dell'estrusore.

Questo porta a comprendere quante svariate geometrie di viti possono essere prodotte in base al tipo di materiale adottato.

5.1.2 Testa di estrusione

Le teste, o filiere, per estrusione di film, foglie o lastre sono le cosiddette teste piane. Queste teste sono dotate di distributore rettilineo o ad "attaccapanni"; quest'ultimo assicura una migliore omogeneità nella distribuzione del flusso e può evitare angoli morti nei quali si possono verificare degradazioni del materiale. A causa delle ridotte dimensioni della sezione di alimentazione, nella testa si verificano forti perdite di carico e la pressione può raggiungere localmente anche 300 bar, perciò, come verrà meglio esposto nei paragrafi successivi, le barre di regolazione del flusso devono essere munite di guarnizioni per evitare la fuoriuscita di polimero fuso.

La testa piana di estrusione, sia essa destinata a prodotti sottili (film o foglia), o a prodotti di spessore superiore (lastra), assolve alla funzione fondamentale di distribuire il flusso proveniente dall'estrusore in forma piana e della larghezza totale di progetto, in modo uniforme e senza sottoporre il materiale in lavorazione a stiramenti fisici in grado di alterarne le caratteristiche, influenzando in tal modo in maniera a volte determinante, sulla qualità del prodotto finale. La testa può essere concettualmente considerata come un semplice distributore in grado di trasformare, secondo leggi geometriche e

reologiche, la pressione e la velocità del flusso lineare del materiale proveniente dall'estrusore in flusso laminare costante in volume e spessore.

In funzione dello specifico materiale da lavorare ogni testa possiede caratteristiche geometriche proprie in funzione sia del comportamento reologico del materiale, che delle caratteristiche desiderate nel prodotto finale. Le filiere sono progettate in modo da realizzare perdite di carico locali (cadute di pressione) diverse nelle varie direzioni percorse dal polimero fuso. Per la progettazione della forma geometrica della filiera si usano innanzitutto modelli reologici che calcolano le sezioni di passaggio e gli spessori dei vari flussi elementari in modo da raggiungere resistenze tali che le velocità locali siano quelle desiderate.

La regolazione finale viene ottenuta con interventi meccanici, cioè con l'utilizzo di barre di regolazione (Figura 22, indici 3 e 9) che creano strozzature dei flussi elementari, comandate da viti di scorrimento (ciò viene esposto più in dettaglio nei paragrafi successivi).

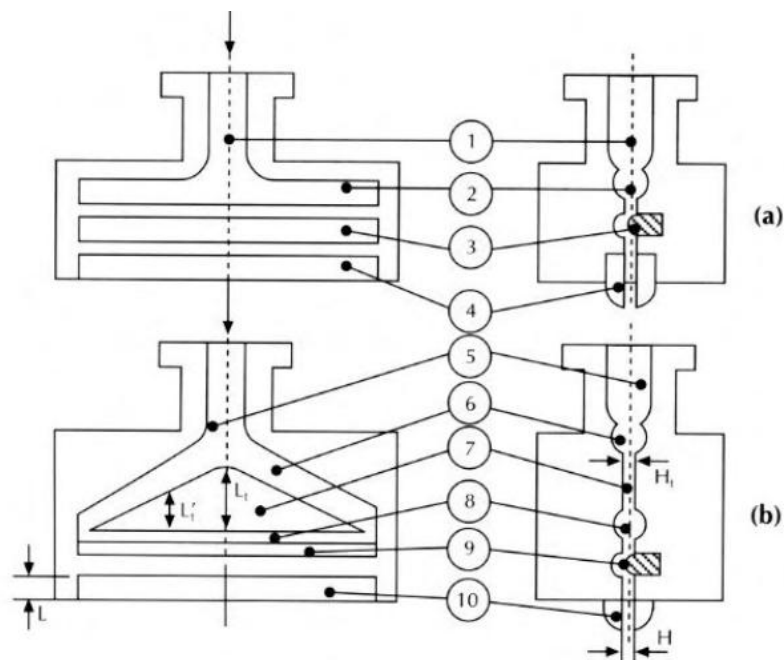


Figura 22. Schemi di filiere per estrusione di lastre: a) testa con distributore rettilineo e b) testa con distributore ad attaccapanni. 1,5: collo; 2,6: distributore; 3,9: barra; 4,10: labbro; 7: triangolo; 8: collettore.

5.2 Applicazioni dell'estrusione: estrusione di lastre e film

La differenza tra lastre, foglie e films risiede essenzialmente nella diversità degli spessori: vengono definite lastre quando gli spessori rimangono generalmente compresi fra 3 e 6 mm, si definiscono foglie quando gli spessori rimangono generalmente compresi fra 2,8 mm e 150 μm , al di sotto dei 150 μm si parla di films (in genere si ottengono films dai 15 ai 30 μm), le larghezze raggiunte sono intorno ai 2200 mm. Per la loro produzione si usa una filiera a testa piana che riceve il flusso polimerico nella zona centrale e distribuisce il flusso in filetti il più uniformemente possibile al fine di guidarli in tutti i punti della sezione rettangolare di uscita in modo da realizzare, in tutti i punti di uscita, velocità parallele ed uguali [21].

Tolleranze molto ristrette dello spessore delle lastre possono essere ottenute con labbra della filiera tenute a distanza molto ben regolabile, maggiori difficoltà si incontrano per la regolazione dello spessore dei film; ciò viene ben visualizzato nelle foto effettuate durante il montaggio della testa nei magazzini dell'AMUT S.p.A. (Figura 24), quando è stato posto uno spessimetro tra le due labbra della testa per la regolazione dello spessore del film. Un'ottima calibrazione dello spessore e una superficie liscia della lastra prodotta vengono poi ottenute mandando la lastra estrusa direttamente tra i rulli di una calandra a valle, come effettuato nel nostro caso.

Cap. 6 Materiali e strumentazione adottati

In questo capitolo vengono specificati i dati tecnici dei materiali e degli strumenti adottati durante il lavoro sperimentale. In particolare vengono trattate in dettaglio la testa piana e la calandra che costituiscono l'impianto foglia alla cui progettazione e collaudo ha partecipato la candidata che è stato poi fornito in comodato d'uso al Dipartimento di Ingegneria Civile ed Industriale dell'Università di Pisa, dalla ditta AMUT S.p.A. presso la quale è stato svolto il tirocinio formativo.

6.1 Impianto foglia

Diamo di seguito una breve descrizione del funzionamento dell'impianto foglia.

Il materiale, allo stato fuso dopo l'uscita dall'estrusore principale (E) passa attraverso il collo (1) e poi entra nella testa (2) da dove fuoriesce disteso in foglia allo stato plastico pronto per entrare tra il cilindro inferiore (3) e quello centrale (4), dove subisce il primo passaggio di calandratura, assumendo uno spessore pressoché definitivo. Aderendo al cilindro centrale il materiale passa poi sotto al cilindro superiore (5) e subisce il secondo passaggio di calandratura, che ne definisce lo spessore. I cilindri sono raffreddati con acqua di rete tramite giunti rotanti. La fase finale prevede l'avvolgimento della bobina (6) [23].

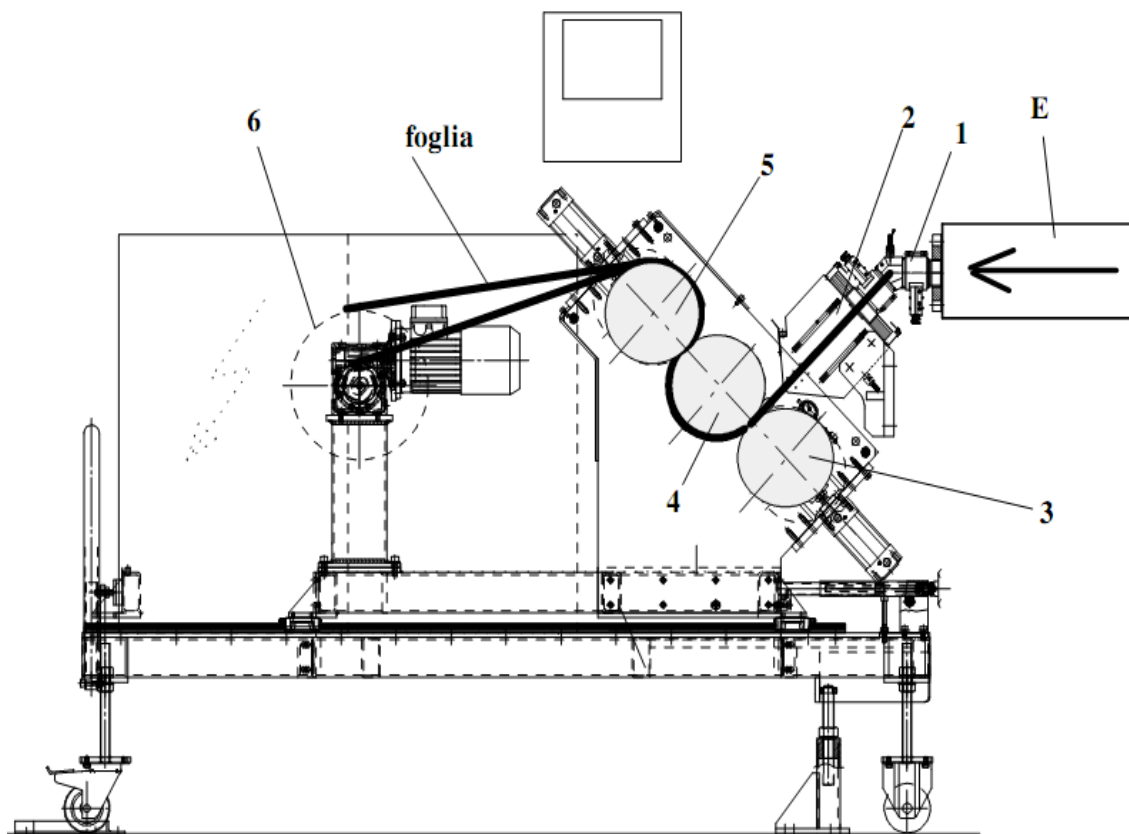


Figura 23. Rappresentazione dell'impianto (disegni rilasciati dall'AMUT S.p.A.).

6.2 Testa Piana

La testa piana ha la funzione di ricevere il materiale proveniente dal gruppo pompa/estrusore (E) e distribuirne il flusso in forma piana, della larghezza e spessore previsti (F) [23].

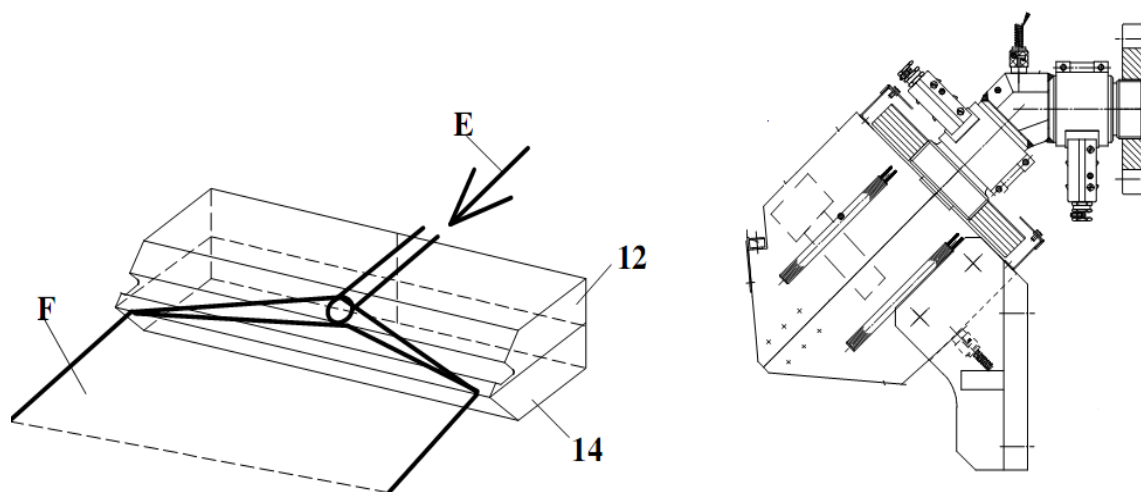


Figura 24. Rappresentazione Testa piana (Disegni rilasciati dall'AMUT S.p.A.).

La testa piana in esame è costituita da due corpi: superiore (12) e inferiore (14) uniti da 6 viti M33x100 disposte su tutta la lunghezza del corpo.

Caratteristiche di progetto della testa in esame:	
Materiali estrusi:	Poliolefine; biodegradabili; caricati
Larghezza non rifilata:	210 mm
Spessori:	0,3 mm /1,8 mm
Numero e configurazione strati:	1, foglia monostrato
Numero e taglia estrusori:	1, bivate della ditta Comac con diametro di 25 mm
Capacità estrusori:	circa 30 kg/h max
Prodotto finito:	foglia avvolta in bobinette da 300 mm di diametro max su anime da 3"
Larghezza nominale foglia:	350 mm
Max velocità di linea:	10 m/min

Le superfici a contatto dei due corpi sono rettificate ($< 0,8 \mu\text{m}$) in modo da avere una perfetta aderenza e su queste due superfici è ricavata la sagoma di flusso fluidodinamica, a forma di coda di pesce, con ingresso a sezione tonda (vedere foto del canale di alimentazione, figura 34) e uscita del materiale completamente disteso in foglia pronto per l'entrata in calandra (vedere in appendice le schede di lavorazione).

L'uscita dalla testa del materiale determina il raggiungimento dello spessore previsto e, nel caso in cui alcuni punti della foglia lo spessore non fosse raggiunto, è necessario intervenire sul labbro flessibile del corpo superiore controllato in apertura/chiusura dalle 11 viti di regolazione (che sono numerate sulla lamina, come si può vedere nella seguente foto); occorre posizionare lo spessimetro con lo spessore desiderato tra i due labbri (corpi 12

e 14 della figura 24) e avvitare o svitare le viti di regolazione fino al raggiungimento dello spessore (come in figura 25).

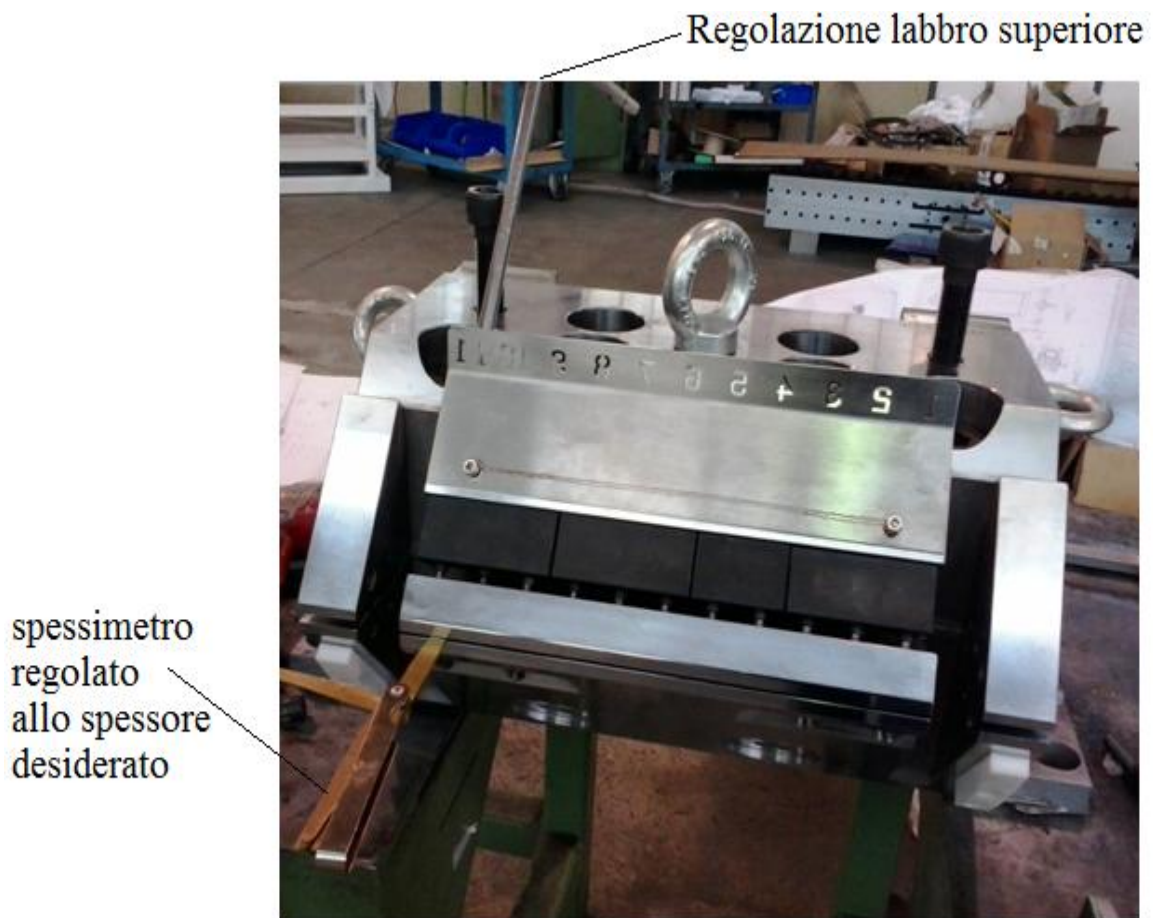


Figura 25. Posizionamento spessimetro.

Ai lati della testa in prossimità dell'uscita della foglia sono montate le guarnizioni laterali (vedi figura 26).

Al fine di garantire una lunga vita produttiva alla testa e mantenerla in perfette condizioni operative, si provvede con manutenzioni di routine; settimanalmente si controlla l'integrità, la posizione ed il bloccaggio delle guarnizioni fermapasta laterali, mentre mensilmente si procede allo smontaggio della testa per un controllo ed un' accurata pulizia delle superfici interne di flusso.

Qualora si noti una fuoriuscita di materiale dalle zone laterali è necessario controllare che le guarnizioni non si siano usurate; se usurate, è opportuno che

esse vengano sostituite con delle nuove (per il procedimento guardare figura); la corretta pressione esercitata da codeste giunzioni risulta essere determinante per evitare fughe di materiale che, oltre a compromettere lo stato generale di pulizia della testa, possono, portare a difetti sul prodotto estruso ed in casi limite a danneggiamento della superficie cromata dei cilindri della calandra.

Le guarnizioni sono composte da un lamierino di alluminio (3A) sul quale viene fatto aderire il tessuto teflonato e da un materiale isolante denominato “Klinger” (3B), questi devono essere disposti secondo il seguente schema:

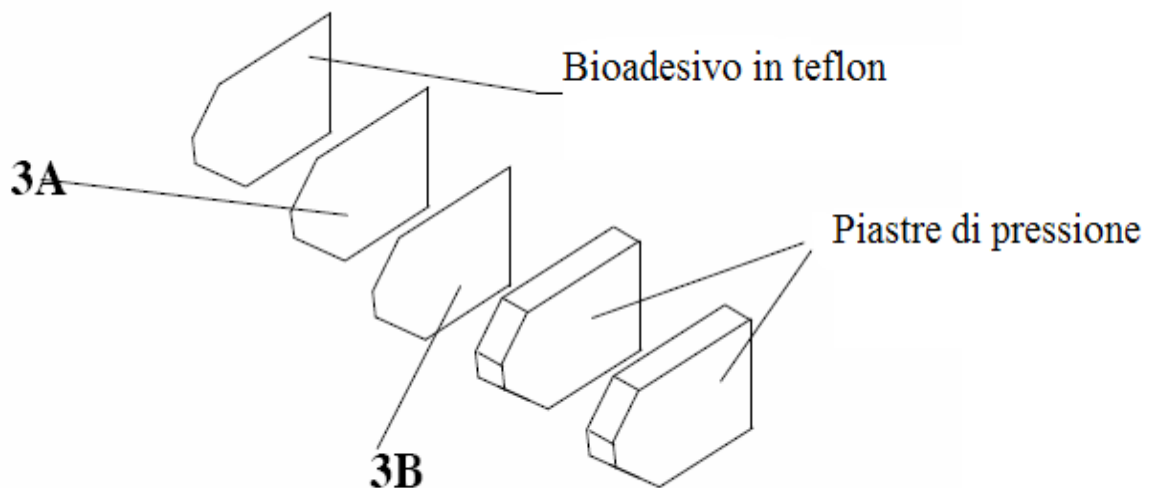


Figura 26. Guarnizioni e piastre laterali.

Per la realizzazione di questi tre strati è necessario seguire le seguenti fasi (come in figura 26):

- prendere tre fogli di alluminio, teflon e Klinger (uno per ognuno);
- far aderire il foglio di teflon (biadesivo) su quello di alluminio;
- ritagliare dei pezzi di questo foglio ottenuto (teflon/alluminio) e di quello in Klinger seguendo la sagoma delle piastre;
- appoggiare sul pezzo ritagliato di teflon/alluminio il pezzo di Klinger (non lo si attacca come il teflon, bensì lo si appoggia solamente);

- appoggiare questi pezzi alle piastre ed installarle nelle posizioni laterali della testa tramite le apposite viti di bloccaggio.

Il primo strato, come già accennato, è costituito da teflon su alluminio; l'alluminio, diventando malleabile a caldo, fa sì che, insieme al teflon, ricalca la forma delle fessure in modo da riempire i vuoti laterali e quindi non far uscire materiale. Il secondo strato è costituito da Klinger, un materiale resistente alle alte temperature (200°C), ma meno del teflon ($-265^{\circ}\text{C} + 260^{\circ}\text{C}$), quindi è necessario ricordarsi di posizionarlo dal lato delle piastre, non della testa, infatti se messo prima del teflon potrebbe bruciare.

Queste guarnizioni andranno cambiate periodicamente.



Figura 27. Fermapasta frontali, con strati di teflon, alluminio e klinger.



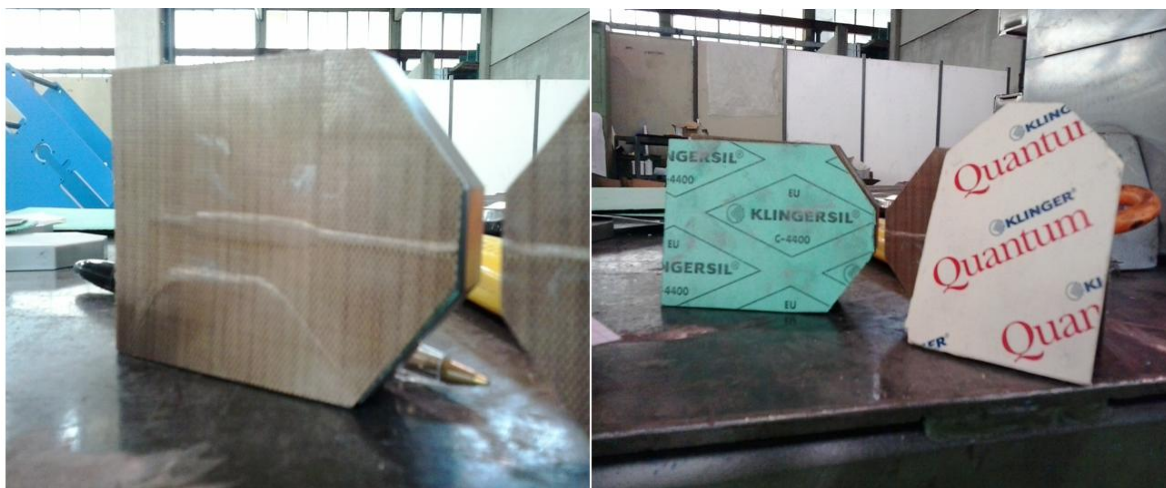


Figura 28. Realizzazione delle guarnizioni per i ferma pasta laterali.

Importante è inoltre controllare lo stato generale di pulizia della testa, controllare in particolare che le zone frontali (pos. ZF) sia del labbro superiore che inferiore siano sempre perfettamente pulite e non presentino tracce di adesione di materiale degradato.

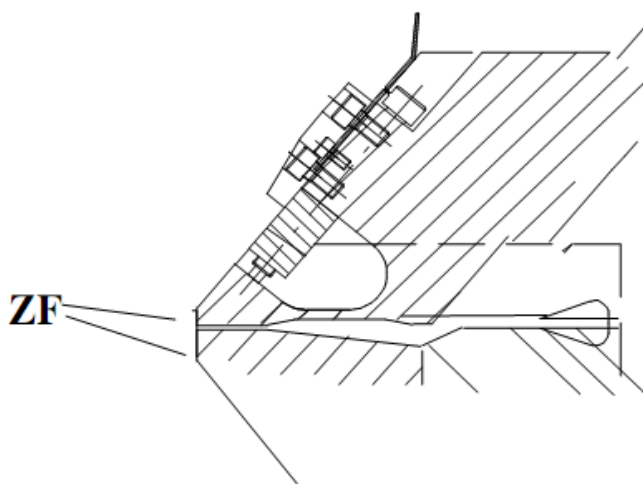


Figura 29. Disegno testa piana (disegno rilasciato dall'AMUT S.p.A.).

E' buona norma ad ogni fermata della linea, anche se di breve durata, prevedere una rapida pulizia di tale zona a mezzo di un panno in cotone (non usare panni in fibra sintetica: in alcuni casi le fibre sintetiche potrebbero fondere a contatto con la superficie calda della testa causando sia pericolo per

gli operatori che maggiore sporczia sulla testa) con l'aiuto di polveri abrasive molto tenere quali carbonato di calcio o talco. Ad operazione di pulizia ultimata si procede alla lubrificazione delle superfici esterne dei labbri con olio siliconico resistente alle temperature di normale esercizio della testa.

Tempistica manutenzione testa:

CONTROLLO	FREQUENZA	PARTI DA CONTROLLARE
integrità, posizione e bloccaggio	OGNI SETTIMANA	guarnizionei laterali
integrità, posizione e bloccaggio	OGNI SETTIMANA	guarnizionei frontali
pulizia esterna	OGNI SETTIMANA	capitolo 4.7. testa zona cava sopra labbro flessibile
pulizia e lubrificazione	OGNI SETTIMANA	zona frontale labbri testa
integrità e pulizia	OGNI SETTIMANA	guaine e cavi elettrici
corretta inserzione e pulizia	OGNI SETTIMANA	termocoppie
pulizia e lubrificazione	OGNI 2 SETTIMANE	viti regolazione labbro
pulizia e lubrificazione	OGNI 2 SETTIMANE	viti fermapasta
fissaggio e stabilità	OGNI 3 MESI	testa
pulizia interna	A SECONDA DEL MATERIALE LAVORATO	testa parag. 4.7.1.
pulizia e lubrificazione	OGNI RIMONTAGGIO	viti connessione corpi
amperaggio e tempo di riscaldamento	OGNI MESE	testa
pulizia e lubrificazione	OGNI RIMONTAGGIO	tiranti barra testa
sostituzione	OGNI ROTTURA	tiranti barra testa
sostituzione	OGNI FUORIUSCITA DI MATERIALE	guarnizioni barra testa

6.2.1 Montaggio e smontaggio testa

Una volta giunta in magazzino, si è proceduto allo smontaggio della testa, procedure prima sviluppate nei magazzini dell'AMUT S.p.A. durante il

tirocinio formativo per l'apprendimento dei criteri da adottare e poi le stesse fasi sono state effettuate nel laboratorio universitario.

6.2.1.1 Smontaggio testa

Innanzitutto prima di procedere all'apertura della testa occorre fermare l'estrusore e disinserire il riscaldamento della testa (le procedure osservate nelle foto riprendono la testa già staccata dall'estrusore).

Una volta tolta la tensione al circuito di alimentazione delle resistenze, occorre allentare le viti di bloccaggio dei due semicorpi della testa (pos. 12) ed in seguito estrarre le 4 viti di ancoraggio (pos. 41) del semicorpo testa superiore (pos. 29) al collo di collegamento (pos. 42).

Successivamente si passa a scollegare la spina elettrica collegata al semicorpo superiore dalla propria presa e posizionare la testa in direzione orizzontale (in quanto la testa in esame è inclinata di 45°) tramite gli appositi "posizionatori smontaggio testa", dati in dotazione dall'AMUT S.p.A..

Una volta posizionata la testa, occorre allentare ed estrarre le viti di bloccaggio dei fermapasta frontali (qualora previsti) e di quelli laterali (pos. 19), estrarre completamente le piastre di pressione (pos. 2P), svitare ed estrarre i bulloni di connessione dei due semicorpi testa (pos. 12), inserire le viti di estrazione (pos. 14) nelle apposite sedi, fissare i golfari (pos.A) negli appositi fori ed applicare le fasce di sollevamento (pos.B) mettendole in tensione (se presente, è conveniente l'utilizzo di un carro ponte, in sua assenza, come in un laboratorio, è possibile munirsi di un sollevatore specifico, anche questo dato in dotazione dalla ditta).

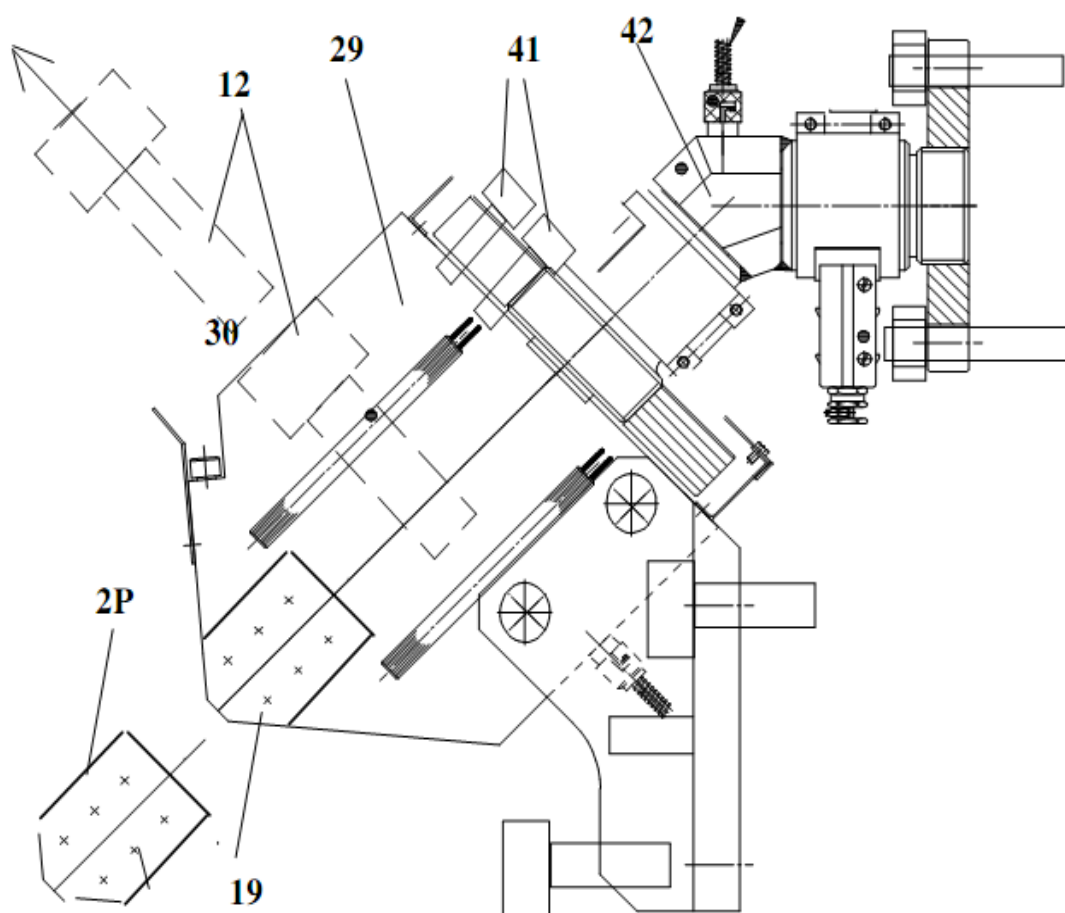


Figura 30. Disegno testa (disegni rilasciato dall'AMUT S.p.A.).

Agendo sulle viti di estrazione (pos. 14) e con piccole rotazioni in senso orario, alternando la torsione su tutte le viti di estrazione previste, separare il semicorpo superiore (pos.29) dall'inferiore (pos.30) mantenendo contemporaneamente in tensione le fasce di sollevamento sino a quando le spine di centraggio dei semicorpi della testa risultino completamente libere (pos.40). Nel caso in cui bisognerebbe appoggiare i due semicorpi separatamente, è opportuno munirsi di supporti idonei a sopportare il peso e privi di asperità, zone abrasive e/o parti metalliche che possano danneggiare le superfici.

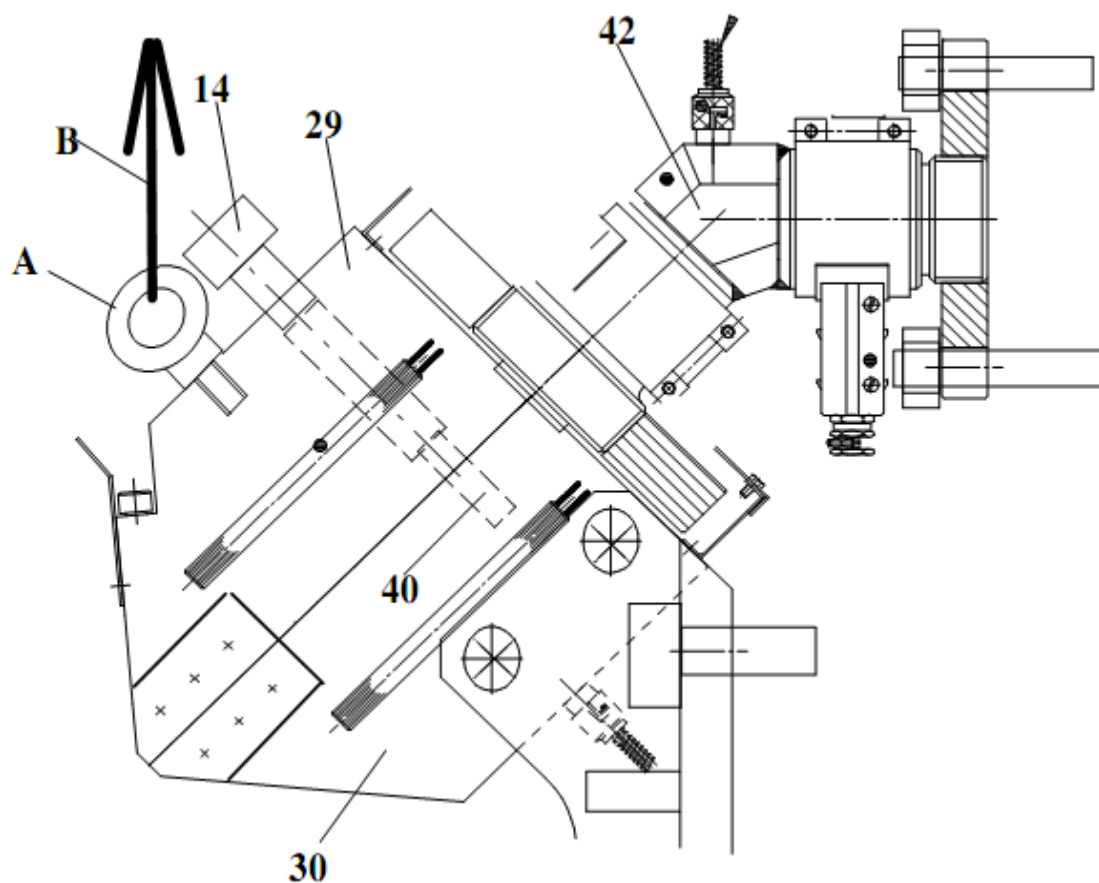


Figura 31. Disegno testa (disegno rilasciato dall'AMUT S.p.A.).

Vengono di seguito illustrate le varie fasi di smontaggio della testa.

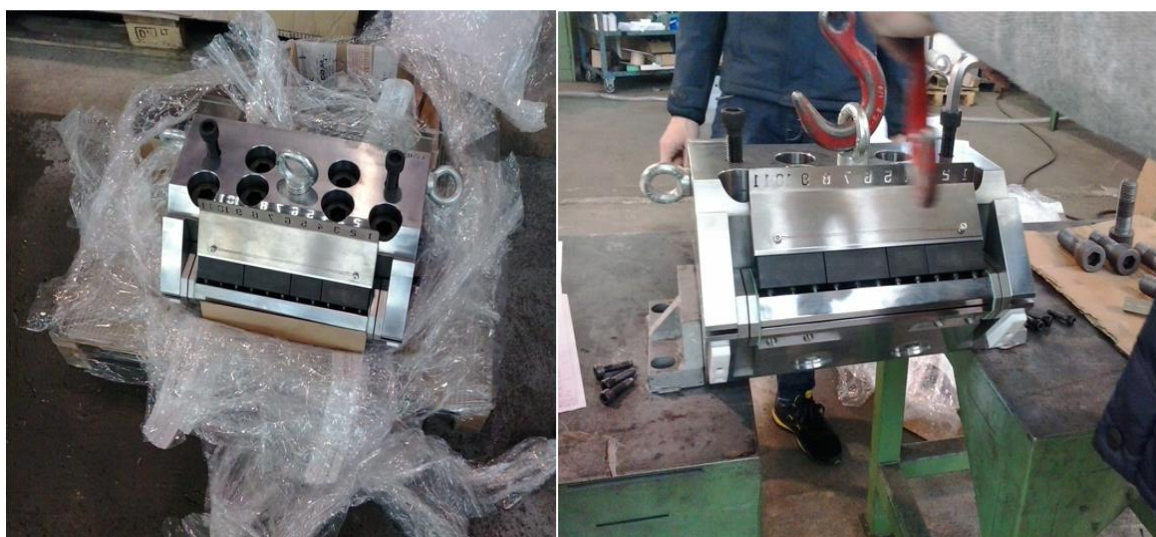




Figura 32. Fasi di smontaggio ed apertura testa presso i magazzini dell'AMUT S.p.A. .

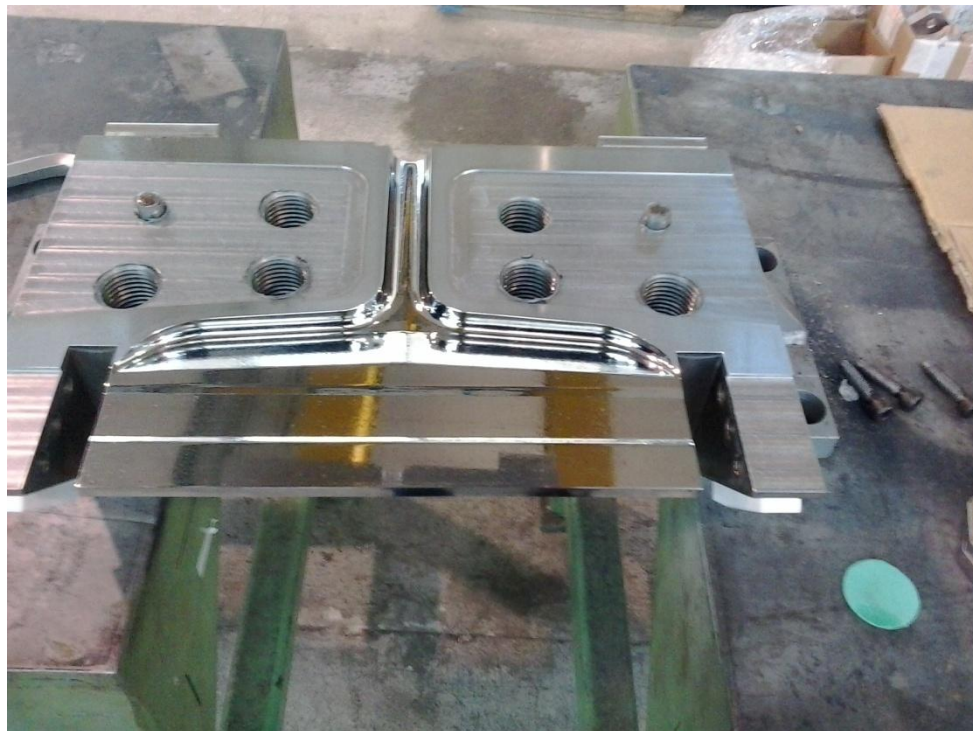


Figura 33. Parte interna della testa dove è possibile notare la configurazione ad “attaccapanni” o “coda di pesce”.

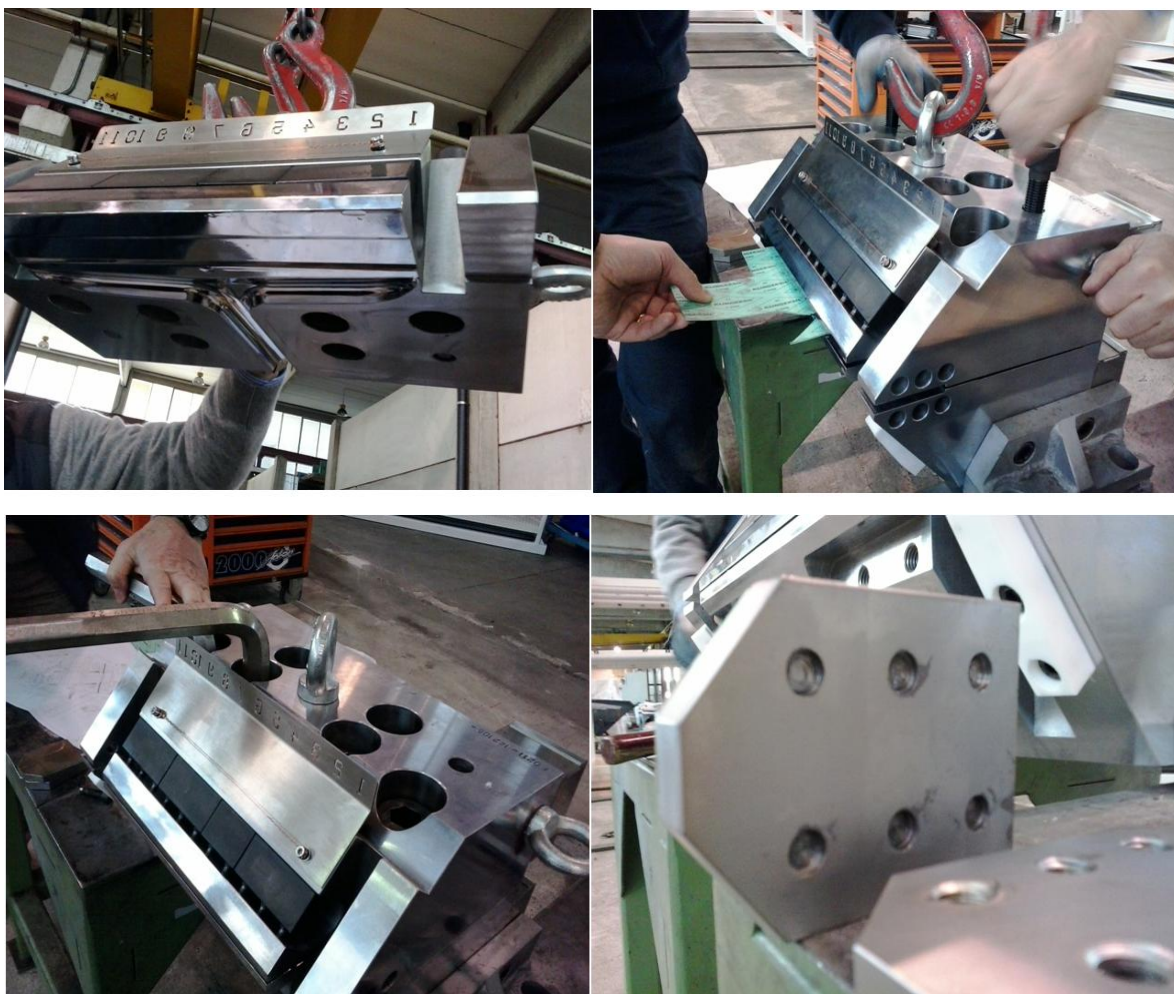


Figura 34. Fasi di smontaggio testa.

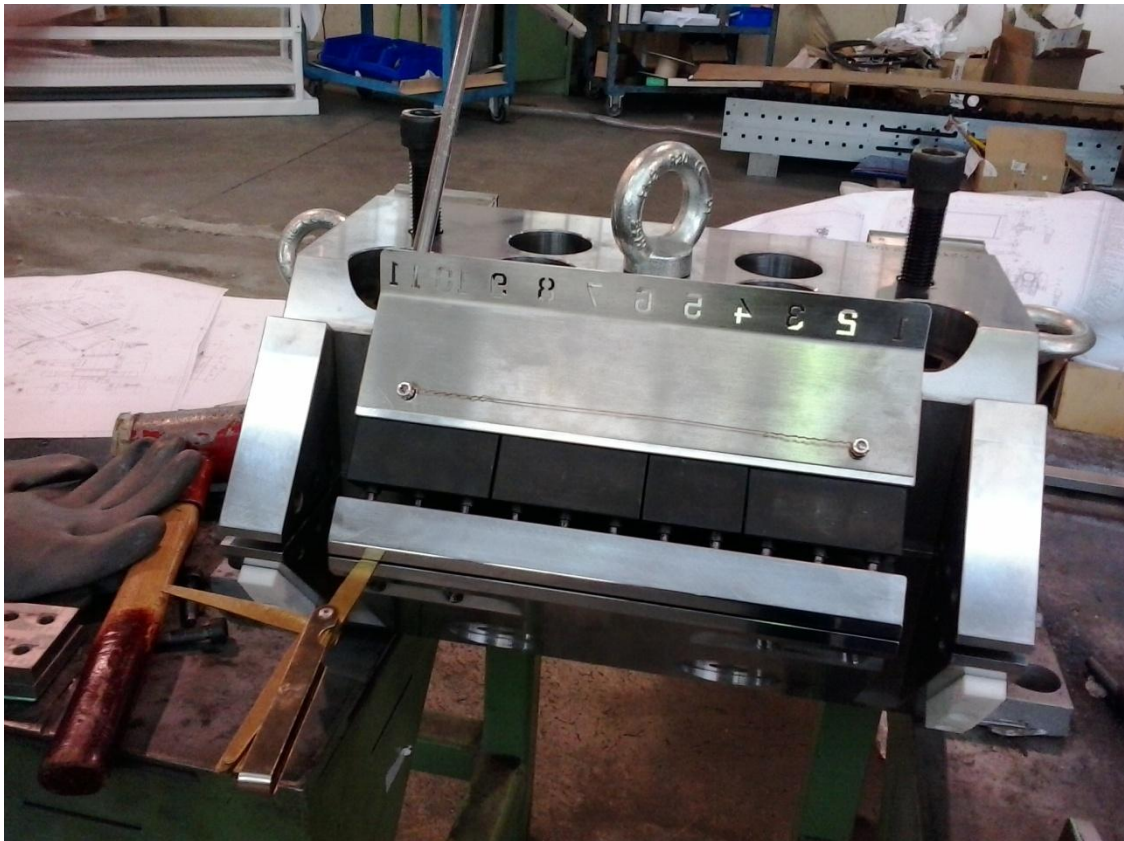


Figura 35. Testa con spessimetro per regolazione spessore del film.



Figura 36. Lato del canale di alimentazione della testa.

6.2.1.2 Montaggio testa

Per l'attacco della testa all'estrusore è necessario:

- fissare saldamente le piastre di supporto (pos 25) alla testa con le 4 viti (pos. 26).
- sollevare la testa mediante gli appositi anelli di sollevamento (pos. A di figura) e collegarla all'estrusore con i 2 dadi (pos. D).
- fissare le piastre di supporto (pos 25) alla struttura di supporto (S). con le 4 viti (pos. 27).

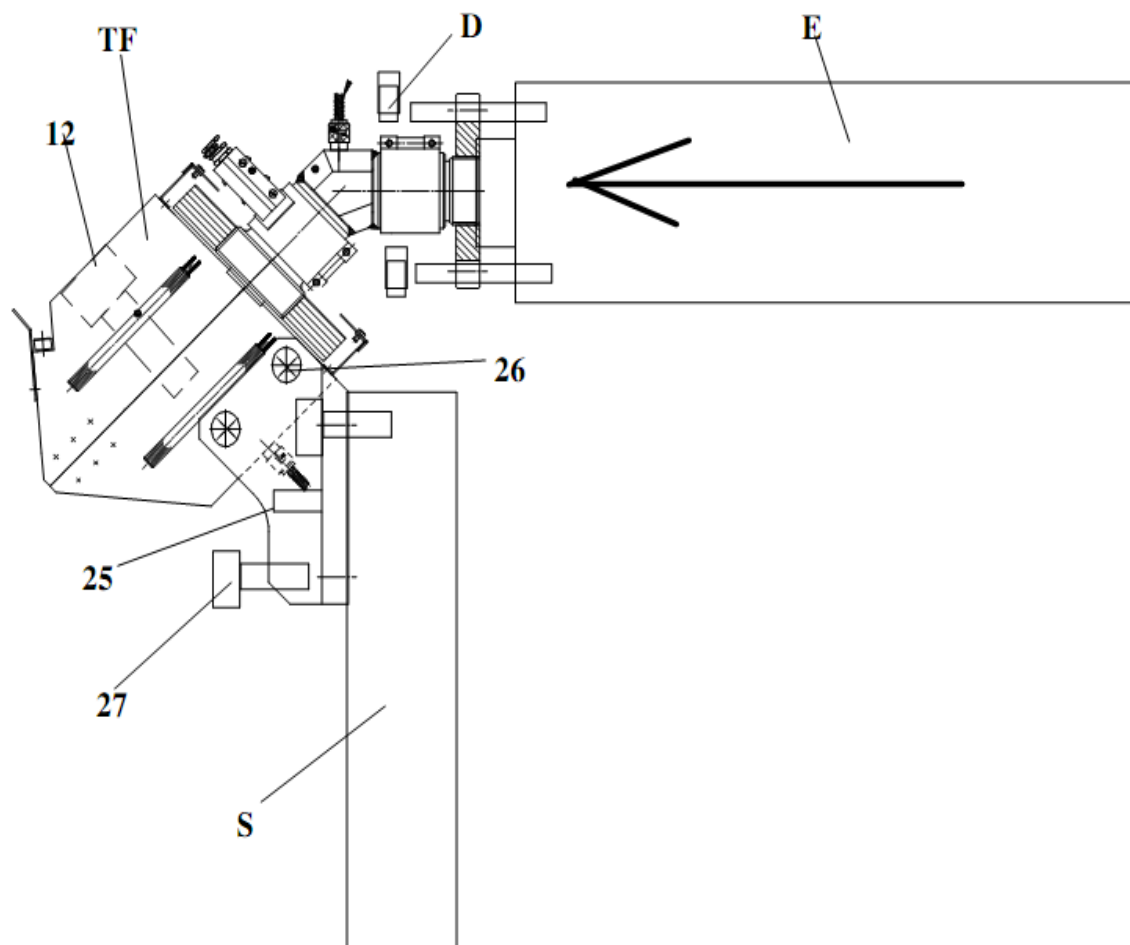


Figura 37. Rappresentazione del montaggio della testa all'estrusore (disegno rilasciato dall'AMUT S.p.A.).

E' molto importante non serrare mai a fondo le viti di connessione (pos. 12) dei due semicorpi a testa fredda, ma occorre aspettare che la testa abbia

raggiunto la temperatura di lavoro per procedere al completo serraggio (per problemi di dilatazione termica).

A montaggio completato s'inizia il riscaldamento della testa e del collo; trascorsi circa quindici minuti dal raggiungimento delle temperature prefissate, si procede al serraggio delle viti di connessione dei due semicorpi della testa (pos. 12) iniziando dal centro e proseguendo verso entrambi i lati.

Quando il materiale, poco dopo l'avviamento, esce dalla testa con un flusso di buona omogeneità è possibile procedere all'avviamento di tutta la linea.

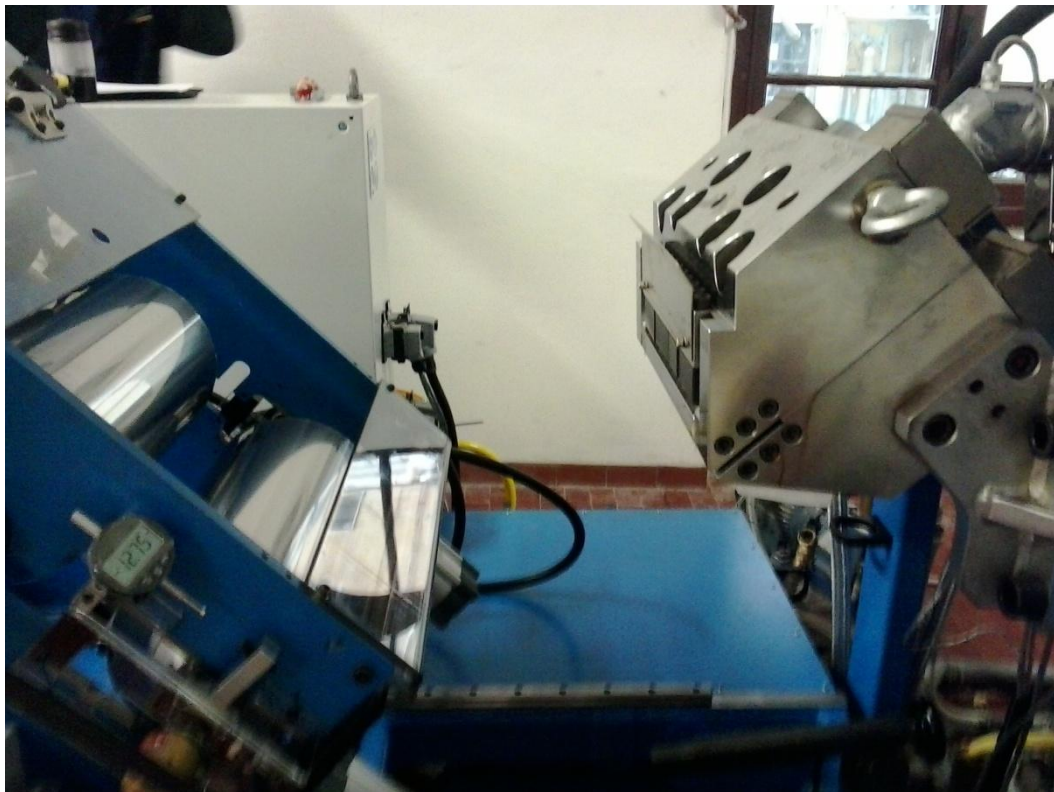


Figura 38. Testa piana montata in laboratorio.

6.2.2 Procedura di lavorazione della testa su software “Sum3D”

Durante il tirocinio si è analizzato inoltre il procedimento di lavorazione su software della testa, liberandola dal materiale rimasto dopo una sua utilizzazione, per quest'operazione è stato utilizzato il software “sum3D”.

Tutto il procedimento può essere visualizzato nelle schede di lavorazione in allegato.

La simulazione della lavorazione è stata effettuata su una testa da rettificare su richiesta di un cliente della ditta.

La simulazione è stata eseguita in quattro fasi: una fase di svuotamento dal materiale rimasto e tre procedure dette a “zig-zag”, come mostrato graficamente nei disegni allegati a,b, c, d 2106.

S'inizia a svuotare la testa considerando una riduzione di sovrametallo²⁷ a 0.5 mm, si utilizza come utensile una fresa toroidale di diametro 10 mm e raggio 3 mm che toglie via, “mangia”, il materiale riducendo lo spessore del sovrametallo.

Successivamente si esegue una lavorazione a “zig-zag” prima orizzontale e poi verticale, in modo da coprire tutte le parti e non creare difetti. Durante la lavorazione a “zig-zag” si è ridotto lo spessore di sovrametallo da 0.5 a 0.2 mm e infine a 0.0 mm adottando una fresa di diametro 10 mm e raggio 5 di forma sferica. La forma sferica è volutamente scelta per rimuovere meglio il materiale, in quanto se fosse stata ad angolo vivo sarebbe rimasto del materiale ancora presente nella testa che, durante un ulteriore utilizzo della testa, si riscalderebbe troppo ed inquinerebbe il materiale uscente.

6.3 Calandra

La calandra è una macchina composta da tre cilindri (2) sovrapposti e inclinati a 45°, dove i cilindri superiore e inferiore hanno la funzione di premere con forza sul cilindro centrale, in modo da determinare l'esatto spessore di produzione della foglia che passa tra i cilindri.

²⁷ Col termine sovrametallo si intende il materiale residuo rimasto sulla superficie interna della testa dopo il suo utilizzo.

I cilindri uniformemente raffreddati ad acqua, su tutta la loro superficie di contatto con la foglia consentono di ottenere la perfetta lucidatura o finitura superficiale.

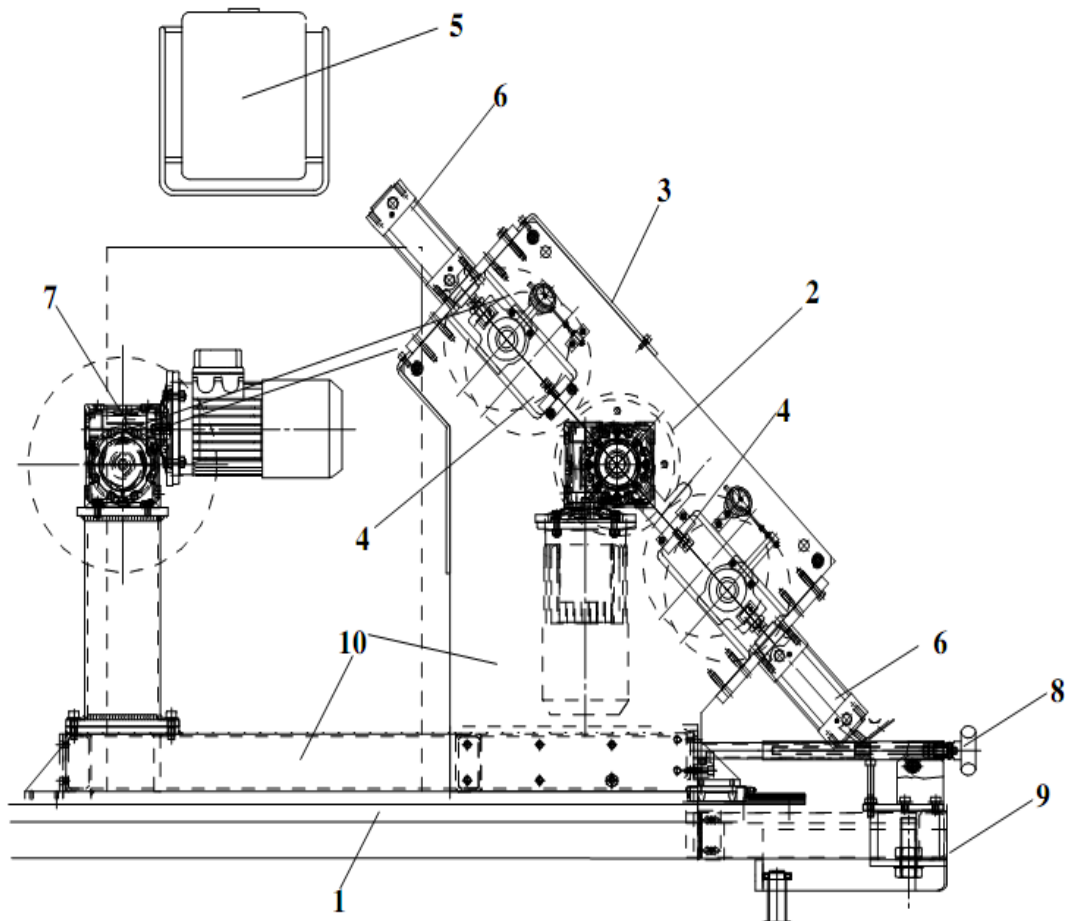


Figura 39. Disegno calandra (disegno rilasciato dall'AMUT S.p.A.).

Il gruppo di calandratura è costituito da tre cilindri in acciaio, il cilindro centrale è motorizzato mentre quello superiore ed inferiore (folli) vengono semplicemente pressati su di esso tramite sistema pneumatico.

Ogni cilindro è dotato di due giunti rotanti per l'ingresso e l'uscita dell'acqua (come è possibile notare in figura 40).

Giunti rotanti per acqua di raffreddamento



Figura 40. Giunti rotanti per raffreddamento dei cilindri con acqua.

Le regolazioni centesimali dei cilindri per lo spessore della foglia si ottengono manovrando le due viti di fermo (4) e osservando i comparatori (figura 41).

Comparatore digitale per visualizzazione dello spessore del film



Figura 41. Visualizzazione dei cilindri della calandra con comparatori digitali.

I pulsanti di comando sono collocati sulla plancia di comando (5).

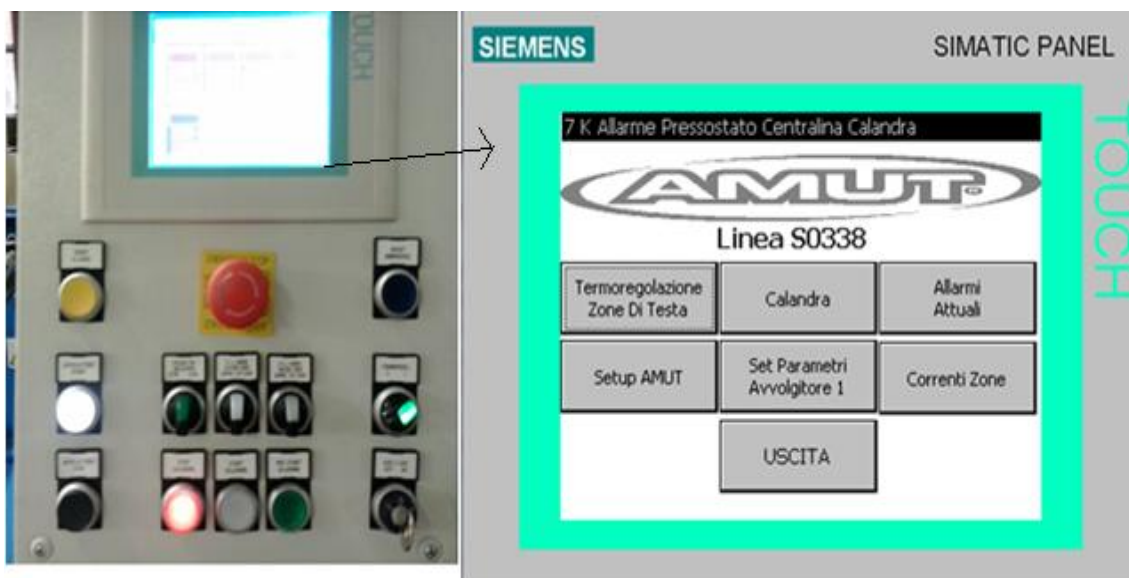
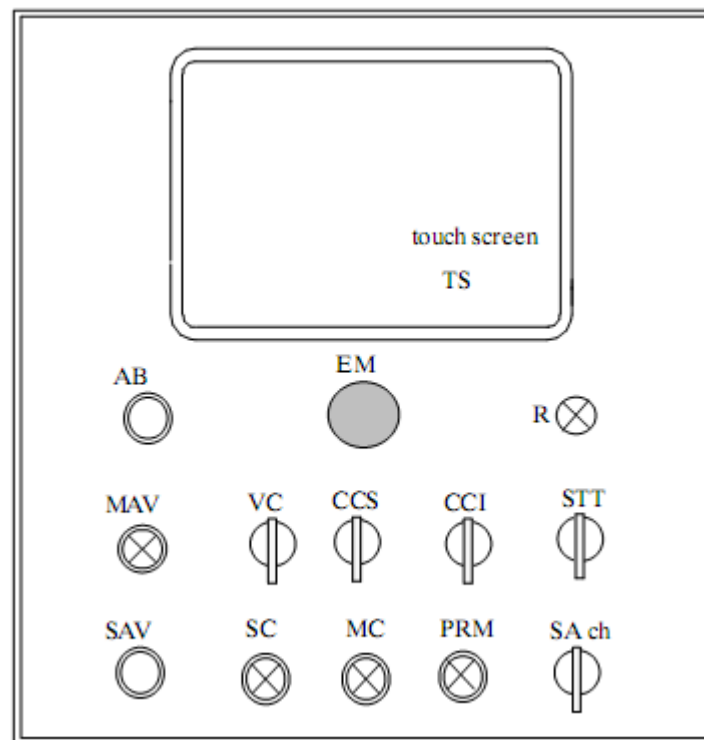


Figura 42. Plancia di comando e pannello di controllo touch screen.

Il movimento di rotazione dei cilindri superiore ed inferiore (folli) è realizzato dal contatto con il cilindro centrale e per trascinamento della foglia in fase di avvolgimento.

La velocità periferica dei cilindri risulta sia sincronizzabile, sia variabile, in modo da soddisfare qualsiasi necessità. L'impostazione della velocità si effettua tramite i pulsanti (vedi figura 42). Durante le nostre prove in

laboratorio la velocità del cilindro principale è stata mantenuta tra 1,20 m/min ai 2,6 m/min.

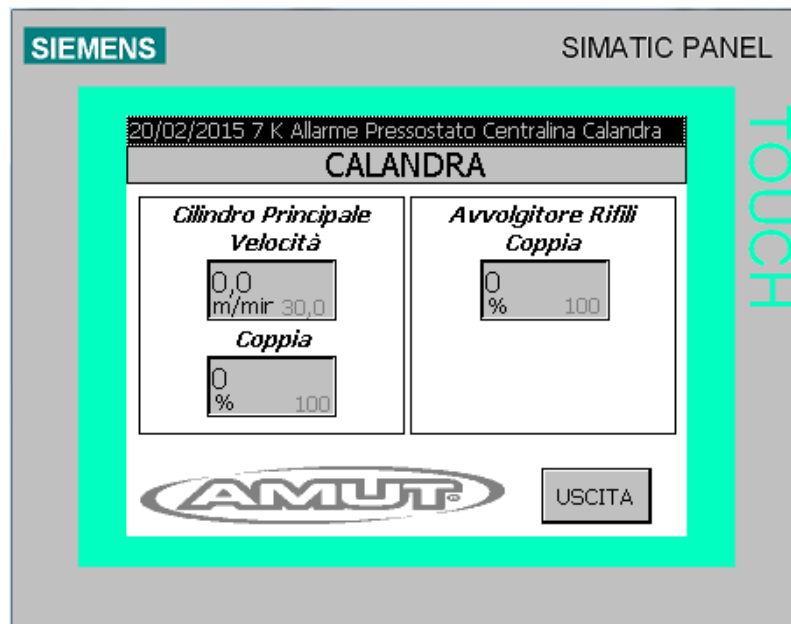


Figura 43. Pagina del pannello di controllo per regolazione parametri calandra.

Il gruppo di avvolgimento (figura 44), per la formazione di bobine del diametro massimo di 300 mm, disposto sulla parte finale della calandra, è costituito da un albero espansibile pneumatico (7) dotato di una propria motorizzazione per la messa in rotazione.

I cartoni porta bobine sono montati e bloccati sull'albero espansibile pneumatico.

Lo scarico delle bobine dall'avvolgitore si effettua eseguendo le seguenti fasi:

- fermare l'avvolgimento;
- tagliare la foglia;
- sfilare la bobina dall'albero espansibile, dopo averne fatto fuoriuscire l'aria e allentato la presa sul cartone porta bobina.

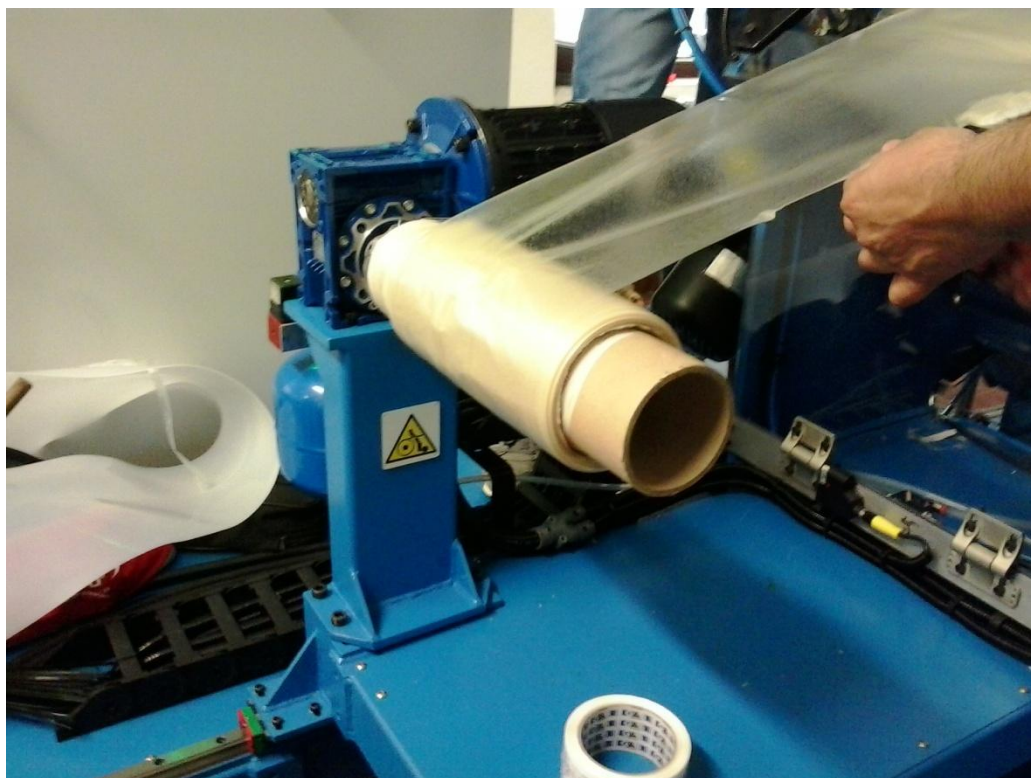


Figura 44. Gruppo avvolgitore.

Tolta la bobina si deve inserire subito un nuovo tubo di cartone sull'albero e bloccarlo con l'aria compressa.

I comandi d'inserzione del motoriduttore di avvolgimento sono disposti sulla plancia di comando; si clicca su "Set Parametri Avvolgitore 1", come in figura 45, e si potrà regolare la coppia dell'avvolgitore.

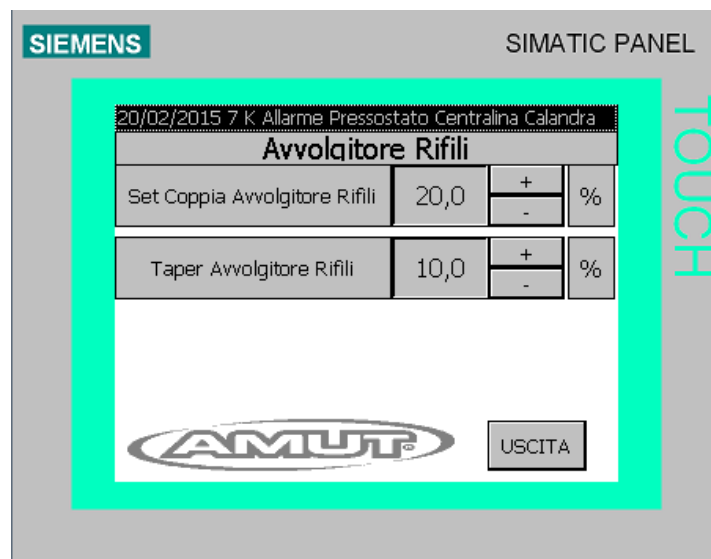


Figura 45. Parametri avvolgitore.

Se il materiale che giunge alla bobina è troppo in tiro, col rischio di rotture del materiale prodotto, si porta la coppia a valori più bassi (da 80 a 50 o meno, in base al materiale che si sta producendo).



Figura 46. Calandra montata in laboratorio.

6.4 Estrusori e MiniJet

Si sono adottati due tipi di estrusori: uno di più grandi dimensioni, l'estrusore bivate corotante della ditta COMAC srl per produrre i granuli delle formulazioni selezionate e successivamente la foglia e l'altro in scala di laboratorio, l'HAAKE MiniLab, per la produzione dei provini “ad osso di cane”.

6.4.1 Estrusore Bivate Corotante Modello EBC 25HT

Durante il lavoro di tesi è stato adottato l'estrusore bivate corotante EBC 25D (Hight Torque²⁸) fornito dalla ditta COMAC Srl sita in Cerro Maggiore (MI).

²⁸ Hight Torque: coppia elevata (elevato sforzo di taglio).



Figura 47. Estrusore bivate corotante della ditta COMAC in uso nel laboratorio universitario.

Idoneo per la produzione di campionature di piccola taglia per la simulazione dei parametri di produzione, con caratteristiche mostrate in tabella .

MODELLO	EBC 25HT
Diametro Nominale Viti (mm)	25
Numero di Lobi	2
Interasse viti (mm)	22
Velocità viti (rpm)	600
Coppia su ciascuna vite (Nm)	115
rapporto L/D	44
Portata (Kg/h)	18 ÷ 60

Tabella 5. Caratteristiche estrusore EBC della COMAC srl.

L'apparecchiatura, adatta a effettuare blending di diverso tipo in scala pilota, monta due viti corotanti da 25 mm, $L/D = 44$, motore integrato e sistema di controllo della temperatura usando acqua come refrigerante. L'alimentazione dei materiali è effettuata attraverso dosatori volumetrici a coclea.

La gestione dell'impianto è effettuato attraverso un touch screen, che funge sia da interfaccia per il settaggio delle condizioni operative, sia per visualizzare i parametri del processo e gli allarmi.

A valle dell'estrusore è presente un bagno d'acqua per il raffreddamento dell'estruso, quindi un pellettizzatore per ridurre in granuli il materiale prodotto.

6.4.2 Estrusore Minilab e sistema MiniJet

Il secondo estrusore adottato, in scala laboratorio, è un estrusore bivate della HAAKETM MiniLab Twin Screw Extruder, composto da una tramoggia che consente di poter alimentare in maniera agevole il polimero (sotto forma di pellets o di polvere). Tale apparecchiatura è costituita da un cilindro entro il quale ruotano le viti, il suo funzionamento è praticamente uguale a quello di qualsiasi altro estrusore, ma in uno spazio di dimensioni più ridotte.

Le condizioni di estrusione possono essere monitorate e variate grazie ad un monitor LCD che consente di impostare la temperatura di estrusione, il numero di giri e di registrare il torque²⁹ della miscela fusa (quest'ultimo parametro risulta essere molto importante per determinare la viscosità della miscela).

²⁹ Il torque è il momento torcente ed è un parametro legato alla viscosità del materiale all'interno dell'estrusore.



Per lo stampo dei provini, una volta estrusa la miscela, si utilizza un Haake MiniJet II mini Injection Molder che consente un sistema di stampaggio ad iniezione attraverso un pistone. Allo scopo di garantire una riproducibilità costante del campione prodotto, il sistema HAAKE MiniJet è dotato di un microprocessore interno in grado di monitorare tutti i parametri di lavorazione quali: la temperatura, la pressione d'iniezione e la durata.



Figura 48. Estrusore MiniLab con sistema MiniJet utilizzato nei laboratori universitari.

Nella tabella sottostante vengono riportati i dettagli tecnici dell'apparecchiatura: massima pressione d'iniezione raggiungibile, temperatura massima ammissibile del materiale fuso e dello stampo, dimensioni, potenza dell'apparecchiatura:

Technical specifications HAAKE MiniJet II	
Injection pressure	max. 1,200 bar
Mold material	1.2767
Dimensions	300 mm x 460 mm x 710 mm
Power	230 V \pm 10 %, 3.15 A, 50...60 Hz 115 V \pm 10 %, 3.15 A, 60 Hz
Air pressure	max. 10 bar
Mold temperature	max. 250 °C
Cylinder temperature	max. 400 °C

Tabella 6. Caratteristiche tecniche dell'estrusore HAAKE MiniJet.

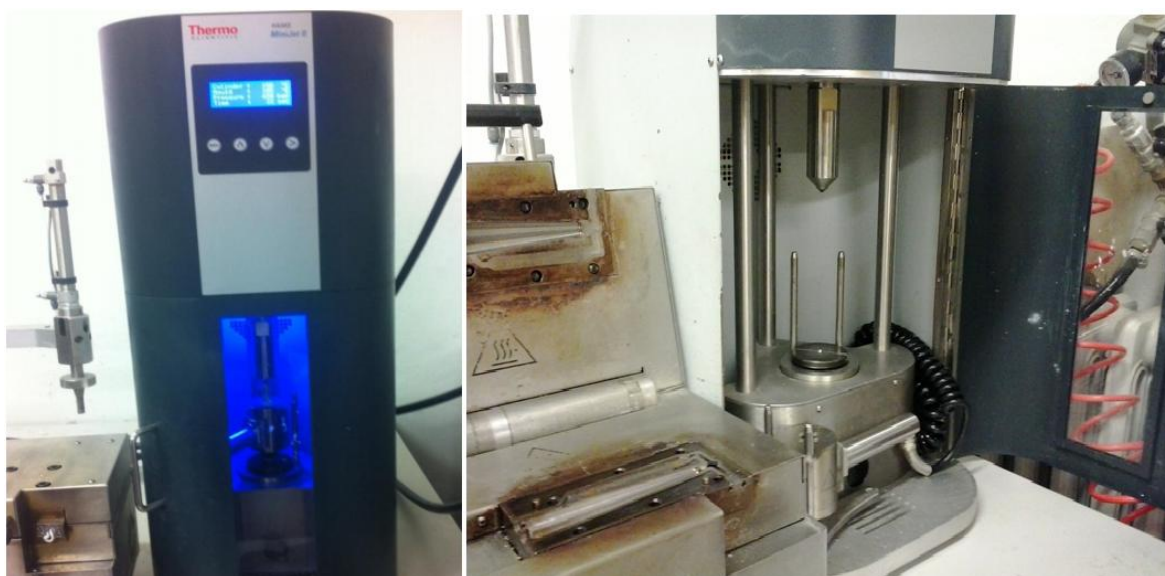


Figura 49. Sistema Mini-jet in funzione e durante la fase di pulizia.

6.5 PLA Ingeo™ 2003D

Per le miscele è stato utilizzato il polimero commerciale PLA Ingeo™ 2003D prodotto dalla NatureWorks LLC³⁰, cioè il tipo generalmente utilizzato per la produzione di foglie termoformabili e di preforme/bottiglie in PLA[24].

È un polimero ad alto peso molecolare che può essere facilmente impiegato nei processi di termoformatura ed estrusione convenzionale e necessita di una procedura di essiccazione prima del suo utilizzo. Il PLA 2003D contiene sia l'L-lattide che il D-lattide, quest'ultimo agisce come agente nucleante per aumentarne la velocità di cristallizzazione e dunque la resistenza termica[25][26]

Nella seguente tabella vengono esposte le principali proprietà del materiale.

³⁰ Il costo commerciale può variare tra i 2 e i 5 €/kg, in base alle diverse tipologie presenti sul mercato.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

Tabella 7. Principali proprietà del PLA Ingeo™ 2003D.

Il PLA Ingeo™ 2003D fa parte della serie 2000, una resina termoplastica progettata per l'utilizzo in applicazioni di imballaggio alimentare. Essa può essere usata come tale o come parte di una miscela, adatta ad essere estrusa.

Durante le prove sperimentali si è preferito utilizzare il PLA in granuli per l'estrusione con testa piana mentre quello in polvere per l'ottenimento dei provini in modo da ottenere una buona omogeneizzazione, in quanto la granulometria degli elementi additivi è molto piccola e in alcuni casi la percentuale di miscela è anche molto bassa[27].

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata condotta dal CNR su di un campione sotto azoto e flusso d'aria (200 ml/min); in tabella 8 vengono riportati i risultati ottenuti.

Name of the sample ^{a)}	Carrier gas	T _{onset} (°C)	Maximum degradation		Residue % wt
			T	Rate	
			(°C)	(µg/min)	
PLA pellets	Nitrogen	328.4	365.5	2572.0	1.0
PLA pellets	Air	327.3	363.0	3887.0	0.0

a) il PLA è stato essiccato a 110 ° C sotto vuoto per 15 ore prima di effettuare le analisi.

Tabella 8: risultati delle analisi TGA effettuate su pellets di PLA.

6.6 Agenti plastificanti

Come già accennato nei precedenti capitoli, i composti plastificanti vengono aggiunti ai polimeri per migliorarne le proprietà reologiche³¹ ed aumentare la flessibilità dei prodotti riducendo i valori del modulo elastico

La funzione del plastificante consiste nel fornire catene molecolari a basso peso che, mescolato con le catene dei polimeri finali, impediscono la reticolazione delle catene macromolecolari che porterebbe invece ad un'elevata rigidità del prodotto finale.

Inoltre i plastificanti sono prodotti chimici complessi a bassa tensione di vapore, insolubili nei liquidi e chimicamente stabili, che s'inseriscono tra le catene molecolari riducendone le forze di attrazione fisica e aumentandone la mobilità. In questo modo viene incrementata la flessibilità e la plasticità della resina in fase di lavorazione e la resistenza agli urti del prodotto durante l'impiego.

Di seguito vengono riportate le principali proprietà dei plastificanti ed additivi utilizzati nel presente lavoro sperimentale.

³¹La reologia è la scienza che studia le proprietà di flusso e di deformazione della materia.

6.6.1 Glyplast 206-3NL

Il plastificante Glyplast 206-3NL (206/3NL) viene preparato per esterificazione dell'acido adipico³² con propilenglicole³³; presenta una bassa viscosità tale da renderlo eccellente come plastificante; da ottimi risultati se inserito col PVC, inoltre è facilmente processabile [30]. Il plastificante è stato fornito dalla ditta Condensia Quimica SA (CQSA), Spagna, partner del progetto DIBBIOPACK.

E' solubile nei comuni solventi organici, insolubile in acqua.

Nella seguente tabella vengono riportate le principali proprietà del 206/3NL.

PROPERTY	UNIT	NORM	TYPICAL VALUE	SPECIFICATIONS
APPEARANCE	SLIGHTLY YELLOW VISCOUS LIQUID			
ESTER CONTENT	%	> 99%		
COLOR	HAZEN	ASTM D 1209 (05e1)	40	MAX 150
DENSITY @ 25 °C	g/cm ³	ASTM D 1045 (08)	1.08	1.08 ± 0.02
VISCOSITY @ 25 °C	mPa.s	ASTM D 445 (09)	900	900 ± 200
ACID NUMBER	mg KOH/g	ASTM D 974 (08e1)	1.0	MAX 1.5
WATER CONTENT	%	ASTM E 203 (08)	< 0.1	MAX 0.1

Tabella 9. Principali proprietà del Glyplast 206-3NL.

Nella tabella sottostante vengono riportati i risultati delle analisi TGA³⁴ effettuate dal CNR sul plastificante 206-3NL.

³² L'acido adipico è un acido bicarbossilico, ovvero reca sulla sua molecola due gruppi carbossilici, -COOH. A temperatura ambiente è una polvere cristallina bianca, poco solubile in acqua.

³³ Il glicole propilenico o 1,2-propandiolo, o ancora il propilenglicole, è un composto chimico (un diolo o doppio alcol) di formula C₃H₈O₂. È un liquido inodore e incolore, chiaro e viscoso dal sapore dolciastro, altamente igroscopico e miscibile con acqua, acetone e cloroformio.

³⁴ Per termogravimetria si intende la tecnica in cui si misura il peso di una sostanza mentre essa è soggetta al riscaldamento con crescita controllata della temperatura. Nel caso dei polimeri, il riscaldamento provoca delle modificazioni chimiche con scissione dei legami che di solito portano alla formazione di prodotti volatili.

Name of the sample	Carrier gas	T _{onset} (°C)	Maximum degradation		Residue % wt
			T (°C)	Rate (µg/min)	
GLYPLAST 206-3NL	Nitrogen	257.6	381.9	1016.0	1.2
GLYPLAST 206-3NL	Air	257.7	380.3	1258.0	1.2

Tabella 10. Risultati dell'analisi TGA sui plastificante GLYPLAST 206-3NL.

I dati ottenuti tramite cromatografia ad esclusione dimensionale (SEC), elaborati dal CNR, vengono riportati in tabella 11; il peso molecolare e la distribuzione del peso molecolare sono parametri importanti per la lavorazione di un polimero allo stato fuso, in quanto influenzano la viscosità del polimero stesso.

Sample	Mn (mol/g)	Mw (mol/g)	PDI
GLYPLAST 206-3NL	2300	3400	1.48

Tabella 11. Risultati dell'analisi SEC sui plastificante GLYPLAST 206-3NL; Mn = peso molecolare medio numerico, Mw = Peso molecolare medio ponderale, PDI = indice di polidispersità, ovvero la misura dell'uniformità di distribuzione dei pesi molecolari nel polimero.

6.6.2 OLA2

L'OLA2 è stato valutato come plastificante per miscele a base di PLA come un possibile sostituto di additivi stabilizzanti in quanto studi effettuati durante il progetto DIBBIOPACK sull'invecchiamento di miscele PLA/OLA, hanno dimostrato che le miscele con questo additivo conservano la loro duttilità nel tempo, mantenendo un buon allungamento a rottura e parzialmente recuperando modulo e forza.

L'utilizzo di OLA con peso molecolare particolarmente basso è efficiente nell'abbassare la temperatura di cristallizzazione del PLA aumentando la

cristallinità nel materiale finale e riducendo quindi i fenomeni di cristallizzazione secondaria che portano alla variazione di proprietà del materiale nel tempo.

L'OLA è un poliestere dell'acido lattico con alcoli lineari, fornito dalla ditta Condensia Quimica SA (CQSA), Spagna, sottoforma di composto oleoso.

I plastificanti della serie OLA sono polimeri a basso peso molecolare D/L-lattide avente PM 1200, viscosità 3500 mPa*s a 25 °C, temperatura di transizione vetrosa di circa -40 °C, la densità a 25 °C di 1,05 g.

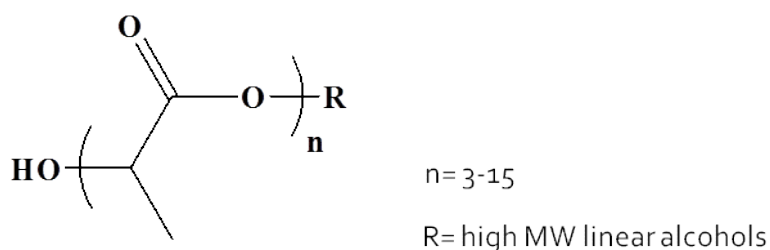


Figura 50. Struttura dei plastificanti OLA.

6.7 Biostrenght 700

La Società francese Arkema ha lanciato una gamma di additivi per l'acido polilattico (PLA), il BiostrenghtTM 700, che ne migliora la lavorabilità, e due modificatori d'impatto, Biostrenght 130 e 150. Il Biostrenght 700 offre prestazioni di elevata resistenza del fuso, mentre il due nuovi modificatori di impatto sono progettati per migliorare la robustezza del PLA[28][29].

Il Biostrenght 700, sottoforma di polvere bianca, è stato utilizzato durante le prove sperimentali al fine di migliorare la lavorabilità e la tenacità del PLA; esso, migliorando la processabilità, viene spesso aggiunto in miscele per estrusione, calandratura, soffiaggio e termoformatura.

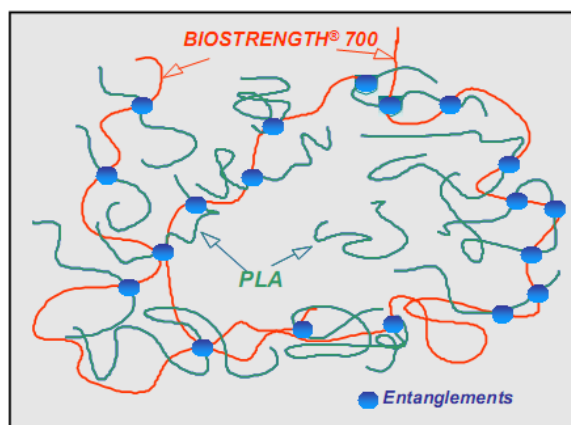


Figura 51. Rappresentazione dell'innesto delle molecole di Biostreght 700 nel PLA [28].

E' un copolimero acrilico altamente miscelabile, che permette una perfetta dispersione ed aumenta l'intervallo di temperatura utilizzabile per lavorazioni industriali del polimero fuso.

Di seguito vengono riportate le principali caratteristiche:

Physical Form	White Powder
Specific Gravity	1.17
Bulk Density	0.45 g/cc
Particle Size	2% Max on 40 Mesh
Percent Volatiles	1.2% Maximum

Viene adottato in applicazioni che non richiedono la trasparenza; i livelli di utilizzo tipici vanno dal 2% al 6% in peso, tuttavia, per problemi di compostabilità, non essendo biodegradabile, il suo uso viene limitato ad un massimo del 4% in peso.

6.8 Nanofibre T

Il rinforzo dei materiali polimerici mediante l'uso di cariche è già una pratica ampiamente consolidata nell'industria della lavorazione dei materiali plastici ed oggi sta volgendo verso un maggiore utilizzo di cariche di dimensioni nanometriche. Le nanocariche sono particelle organiche e/o inorganiche disperse in una matrice polimerica, il termine nanoparticelle (o nanocariche)

si riferisce a particelle di forma qualsiasi con almeno una dimensione inferiore ai 100 nm. La dispersione uniforme di queste nanoparticelle dà luogo ad un'interazione interfacciale estremamente elevata tra matrice e fase dispersa (si pensa che un cubo di quarzo di 50 g, ha un'area superficiale di 0,44 m² ma suddiviso in cubetti da 1 nm ha un'area superficiale di 12 km²). Questo incremento di area interfacciale tra matrice polimerica e fase dispersa comporta un incremento delle caratteristiche dei materiali compositi, con una minor quantità di carica ed il conferimento di particolari funzionalità non possedute dal polimero di partenza. Cariche nanometriche o nanostrutturate consentono così di migliorare le proprietà meccaniche, proprietà barriera a gas e vapori, stabilità termica.

Le cariche possono essere inerti o rinforzanti: le cariche inerti servono per influenzare le proprietà di scorrimento e il ritiro delle resine, mentre quelle rinforzanti, dette anche riempitive, per aumentarne la resistenza meccanica, la rigidità e la resistenza alle deformazioni termiche e per rendere meno costoso il prodotto finito riducendo il consumo della resina stessa.

Le nanofibre T, commercializzate dalla ditta AVANZARE (Spagna), constano di nanotubi inorganici aventi diametro 20-40 nm (Figura 52) come mostrato nell'immagine al microscopio a scansione elettronica (SEM).

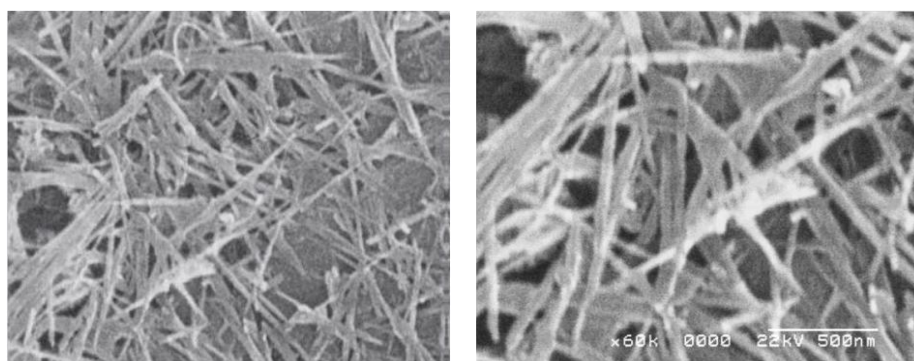


Figure 52. Immagine SEM delle NanofibreT.

La stabilità termica delle nanofibre è stata valutata attraverso termoanalisi gravimetrica (TGA) effettuate sotto azoto o aria dal CNR(Tabella 12).

Sample	Carrier gas	T _{onset} (°C)	Maximum degradation		Residue (wt%)
			T (°C)	Rate (µg/min)	
NFT	Nitrogen	259	72	26	91.3
	Air	240	66	20	91.7

Tabella 12. Dati TGA di fibre inorganiche forniti dalla ditta Avanzare.

Le NFT mostrano un comportamento molto simile sotto aria e sotto azoto ed una grande perdita di peso a causa della presenza di acqua adsorbita ad una T di degradazione intorno ai 70°C.

6.9 Calorimetria a scansione differenziale

La Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) misura il flusso di calore in funzione della temperatura. La tecnica fornisce informazioni qualitative e quantitative sui cambiamenti fisici e chimici che implicano processi o cambiamenti di capacità termica endotermici o esotermica con minime quantità di campione³⁵; in particolare si possono ricavare informazioni quali: temperatura di fusione, calore di fusione, grado di cristallinità, temperatura di transizione vetrosa.

Ha molti vantaggi, tra cui l'analisi in tempo veloce, in genere 30 minuti, la facile preparazione del campione³⁶, l'applicabilità sia ai liquidi che ai solidi,

³⁵ La maggior parte delle metodologie standard per i polimeri, ISO 11357, DIN 53765 e ASTM D3895 (OIT), indicano di lavorare con masse tra 5 mg e 20 mg. Per la determinazione della transizione vetrosa, si raccomanda di usare generalmente una massa più alta (da 10 mg a 20 mg) di quella richiesta per studi di fusione o di cristallizzazione (da 5 mg a 10 mg).

³⁶ Per ottenere un efficace trasferimento di calore tra il campione e il crogiolo, il campione deve essere preparato creando una superficie il più possibile planare che permette il migliore contatto con il fondo del crogiolo, quest'ultimo fatto di un fatto di un materiale con buona conduttività termica come l'alluminio o leghe di platino,oro o argento. In generale, il campione non deve essere troppo spesso, per evitare che il crogiolo si deformi quando viene chiuso con la pressa. Nel caso di polveri, è consigliato cercare di compattare il materiale, quando possibile.

una vasta gamma di applicabilità di temperatura e ottima capacità di analisi quantitativa.

Il principio di base di questa tecnica consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare il DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento mentre i due sono vincolati ad una temperatura variabile definita da un programma prestabilito. La macchina viene predisposta mettendo sugli alloggiamenti due crogioli identici scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame. Uno dei due crogioli rimarrà vuoto in quanto servirà come riferimento per la misura differenziale. Si chiude ermeticamente la fornace in modo da isolare l'ambiente di prova dall'esterno e una volta inserito il programma termico all'interno della fornace contenente il materiale da analizzare viene creata un'atmosfera inerte con un flusso continuo ed uniforme di azoto che distribuisce il calore uniformemente tra il campione in esame e quello di riferimento. Durante tutto l'arco dell'esperimento un sistema di termocoppie raccoglie i dati di temperatura e li invia ad un elaboratore che mediante un apposito software li elabora per generare l'output per l'utente.

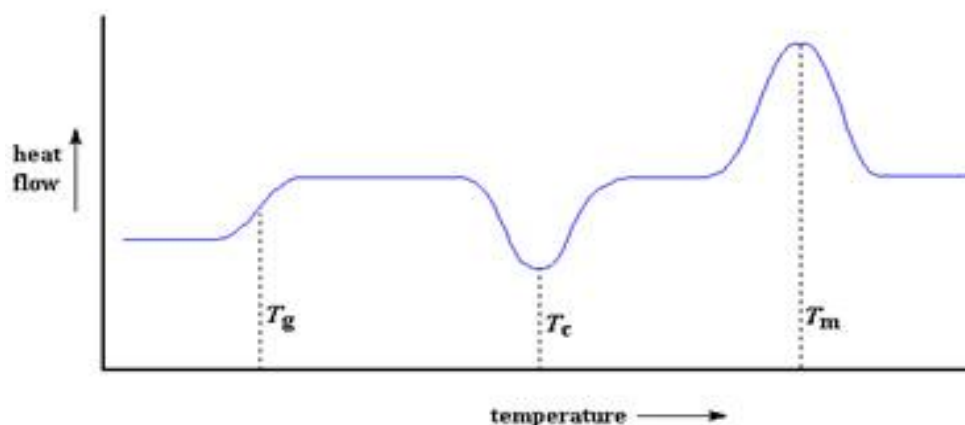


Figura 53. Esempio di Termogramma nel caso si operi in endo-up.

Si può operare in endo-up o in endo-down; nel caso si operi in endo-up, per la fusione (fenomeno endotermico), sul termogramma osserveremo un picco rivolto verso l'alto che corrisponde all'aumento del flusso di calore in quanto, oltre una certa T , l'agitazione molecolare è tale da vincere le forze di coesione nei cristalli i quali si rompono (fondono) assorbendo calore. Per la cristallizzazione (fenomeno esotermico), osserveremo un picco rivolto verso il basso che corrisponde alla diminuzione del flusso di calore in quanto il composto, ricristallizzandosi, cede calore.

L'area sottesa al picco (ΔH) corrisponde alla quantità di calore assorbita o ceduta dal campione nell'intervallo considerato. Dopo una certa temperatura, otteniamo un maggiore flusso di calore ed anche un aumento del calore specifico del polimero e il nostro grafico salirà verso l'alto improvvisamente: si ottiene in questo caso la temperatura di transizione vetrosa (T_g).

Cap. 7 Prove sperimentali

Durante il progetto DIBBIOPACK sono state investigate mescole a base di PLA, considerato un ottimo candidato per la sostituzione dei polimeri olefinici nel campo dell'imballaggio, con determinate percentuali in peso di plastificanti/tenacizzanti/nanofibre (sono state prese in considerazione le formulazioni aventi le migliori prestazioni in termini di processabilità e proprietà termo-meccaniche per la produzione su scala pilota)[31][32].

Nel lavoro sperimentale si è partiti da tali percentuali, per poi sostituirne alcuni additivi, confrontarne le proprietà meccaniche e termiche e valutare possibili miglioramenti delle proprietà.

Durante la attività sperimentale si è cercato di investigare l'effetto degli additivi sulle proprietà dei materiali a base di PLA, considerando anche l'obiettivo del progetto di realizzare formulazioni in grado di soddisfare le esigenze dei partners industriali in termini di produzione di imballaggi rigidi e flessibili.

I requisiti tecnici per tali applicazioni sono stati definiti come riportati nella tabella sottostante.

Imballaggio	Materiale utilizzato attualmente	Forza Tensile (MPa)	Modulo (GPa)	Allungamento (%)
Film	LDPE, PET	25-30	2.5-3.5	>100%
Vasetti per creme Standard Premium	LDPE, HDPE, PETG, PET, SAN	20-30 MPa standard 50 MPa	1.0-2.0 3.0	2

		Premium jars		
Bottiglie, flaconi	HDPE, PET	30-40 MPa	2.0	2-100

Tabella 13. Requisiti tecnici per prodotti da imballaggio indicati nel progetto Dibbiopack.

7.1 Preparazione delle mescole e dei provini

Una volta scelte le composizioni delle mescole per le prove sperimentali, si è proceduto a pesare i grammi specifici dei materiali ottenendo le esatte percentuali di formulazione e poi si è proceduto a mescolare i suddetti materiali manualmente all'interno di un becher.



Figura 54. Bilancia utilizzata in laboratorio.

Prima del loro utilizzo, i materiali impiegati sono stati posti all'interno di una stufa con vuoto ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) per almeno 24 ore al fine di eliminare eventuali tracce di umidità presenti.



Figura 55. Mescole preparate e poste in stufa per l'essiccamento.

Per la preparazione dei provini sono state introdotte le mescole attraverso l'apposito imbuto all'interno dell'estrusore bivate HAAKETM MiniLab Twin Screw Extruder; con l'estruso si è riempita quindi la pistola ad iniezione che viene inserita nell'Haake MiniJet e sono stati ottenuti i campioni attraverso stampaggio ad iniezione. I provini sono stati generalmente ottenuti in un tempo di 15 sec ed estratti dallo stampo mediante l'aiuto di aria compressa, facilitandone il raffreddamento.

In una prima fase di attività di ricerca condotta nel progetto Dibbiopack è stata selezionata la miscela base formata da PLA e 2063NL al 15% in peso come migliore in termini di stabilità termica e proprietà meccaniche.

Tale miscela è stata prodotta nel MiniLab Haake twin-screw extruder, a 180°C, con velocità delle viti di 90 rpm, il fuso è stato trasferito all'iniettore MiniJet, che ha stampato i provini a 650 bar, con temperatura dello stampo di 35°C, tempo di residenza 15 sec.

Dopo 24 ore dall'uscita dall'estrusore Minilab, sono state condotte le prove meccaniche sui provini ottenuti.

I dati sono stati elaborati col software Origin, un software per l'analisi dei dati che consente di fornire i diagrammi sforzo-deformazione utili per ricavare le principali proprietà meccaniche.

I valori delle proprietà meccaniche dei relativi provini sono riportati in tabella 14.

Sample	Stress at yield (MPa)	Elongation at yield (%)	Stress break (MPa)	at Elongation at break (%)
PLA(85)-2063NL(15)	13.90	3.45	25.55	261.78

Tabella 14. Proprietà meccaniche di provini con PLA e 15% di 2063NL.

Questa formulazione è stata prodotta su scala pilota nell'estrusore Comac EBC 25HT, presso i nostri laboratori ed è stata valutata per produzione di manufatti mediante stampaggio a iniezione dal centro di ricerca Tecos, a Celje Slovenia, partner del progetto Dibbiopack. La miscela con 15% in peso di plastificante 2063NL, ha mostrato molteplici difficoltà nello stampaggio legate ad un eccessivo contenuto di plastificante. I riscontri dei partner industriali sia per la produzione di oggetti per stampaggio sia per la produzione di bottigliette mediante estrusione-soffiaggio hanno indicato la necessità di avere formulazioni con un minore contenuto di plastificante. In particolare il fattore critico è stato nel caso dello stampaggio ad iniezione la temperatura dello stampo necessaria per formare manufatti non difettosi; lo stampaggio si era rivelato possibile a 135°C, temperatura alla quale però il materiale era ancora troppo soffice e il prodotto risultava deformato.

Si è quindi provveduto nel presente lavoro alla produzione di granulo, sempre su scala pilota nell'estrusore Comac. Le condizioni adottate per la produzione di tali formulazioni sono riportate nelle seguenti tabelle.

Material	UNIPIX099-13					Project	Dibbiopack					
Descripti	PLA Ingeo 2003D-5%3NL206											
Respons	Extruder temperatures (°C)											
Cinelli	Feed z.	Trans. z.		Mixing z	Feeder 3	Trans. Z.	Mixing z	Feeder 4	Mixing z	Vacuum	Conv. z.	Melt
Zone	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9	Zone 10	Zone 11	Melt
T (°C)	180	165	165	165	165	160	165	160	155	150	150	124
Extruder parameters				Feeder parameter		%	Feeder charge					
Rotating speed		240	rpm	Feeder 1		100	PLA Ingeo 2003D					
Power absorption		83	%	Feeder 2								
Head pressure		32	bar	Feeder 4		0						
Flow rate		12	Kg/h	Feeder 4		0						
				Perist. Pump rpm		100	3NL206 5% on feeder 1					
Feeder parameters							Notes: Progetto Dibbiopack					
Force Fe	1	(D3)	Rotation speed		30	rpm						
Force Fe	2	(D4)	Rotation speed		30	rpm						

Tabella 15. Condizioni di produzione di granulo di miscele a base di PLA(95) /2063NL (5).

Material	UNIPIX098-13						Project	Dibbiopack				
Descript	PLA Ingeo 2003D-10%3NL206											
Respons	Extruder temperatures (°C)											
Cinelli	Feed z.	Trans. z.		Mixing z	Feeder 3	Trans. Z.	Mixing z	Feeder 4	Mixing z	Vacuum	Conv. z.	Melt
Zone	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9	Zone 10	Zone 11	Melt
T (°C)	180	165	165	165	165	160	165	160	155	150	150	125
Extruder parameters				Feeder parameter		%	Feeder charge					
Rotating speed		240	rpm	Feeder 1		100	PLA Ingeo 2003D					
Power absorption		83	%	Feeder 2								
Head pressure		30	bar	Feeder 4		0						
Flow rate		6,6	Kg/h	Feeder 4		0						
				Perist. Pump rpm		100	3NL206 10% on feeder 1					
Feeder parameters							Notes: Progetto Dibbiopack					
Force Fe	1	(D3)	Rotation speed		30	rpm						
Force Fe	2	(D4)	Rotation speed		30	rpm						

Tabella 16. Condizioni di produzione di granulo di miscele a base di PLA(90) /2063NL (10).

Queste formulazioni sono risultate migliori come matrici per la produzione di oggetti rispettivamente per stampaggio ad iniezione (10% di plastificante) e bottigliette per estrusione-soffiaggio (5% di plastificante). Sono stati osservati comunque problemi relativi alla densità del fuso per la produzione di bottigliette mediante estrusione-soffiaggio e problemi di deformazione dei prodotti, durante lo stoccaggio, nei materiali prodotti per stampaggio ad iniezione. Quindi è stato deciso di aggiungere un estensore di catena nella miscela, in particolare il Biostrenght 700 (BST) prodotto da Arkema. I granuli prodotti con aggiunta di 4% di BST, nelle stesse condizioni di lavorazione riportate nelle precedenti tabelle per le formulazioni in assenza di Biostreght, sono risultati particolarmente vantaggiosi per la produzione sia di materiali per stampaggio ad iniezione che per la produzione di bottigliette per estrusione-soffiaggio.

Uno studio dell'effetto del BST sulle proprietà del PLA sia in assenza che in presenza del plastificante 2063NL è apparso quindi molto interessante. Inoltre essendo il BST un polimero non biodegradabile, è stata valutata la possibilità di sostituirlo anche parzialmente con un additivo da fonti naturali biodegradabile. Infatti per BST le formulazioni non possono eccedere un contenuto del 4% in peso di additivo per poter rispettare le normative sul compostaggio. L'additivo usato è stato l'OLA2, un oligomero dell'acido polilattico, prodotto da fonti rinnovabili e biodegradabile.

Si riportano nella tabella sottostante le condizioni di lavoro impiegate per lo stampaggio dei provini a base di PLA e rispettivamente OLA2 o BST:

MINILAB		MINIJET	
T estrusione	180 °C	T cilindro	180°C
N° cicli	90 g/min	Tstampo	35°C
Tempo ciclo	60 s	Pressione	830 bar
		Tempo	15 s

Tabella 17. Condizioni di lavoro per lo stampaggio dei provini.

Si riportano per ogni mescola le condizioni durante lo stampaggio ad iniezione, dove è possibile individuarne il torque, parametro molto importante per individuarne la processabilità del fuso.

Torque con 5% di 206/3NL		
	OLA2	Biostrength 700
2%	113	67
3%	107	66
4%	89	64

Torque con 10% di 206/3NL		
	OLA2	Biostrenght 700
2%	72	69
3%	76	69
4%	77	70

Dai valori riportati per il torque si nota come l'aggiunta di un maggiore quantitativo di plastificante 206/3NL abbia poca influenza sul torque in presenza di BST, mentre in presenza di OLA il torque diminuisce sensibilmente, come atteso, per un maggior contenuto di plastificante.

I provini impiegati per l'esecuzione dei test a trazione hanno la tipica forma ad osso di cane; essi devono essere esenti da torsione, i bordi privi di incisioni, difetti e infossature superficiali che potrebbero comprometterne i risultati.

Come già accennato, al fine di ottenere una maggiore precisione nell'acquisizione dei valori di deformazione si è utilizzato un estensimetro.

Sul macchinario è presente una cella di carico la quale ci consente di misurare istante per istante la forza applicata al provino, mentre un estensimetro mobile, fissato nella zona di rottura prima dell'inizio della prova, consente di misurarne l'allungamento.

Prima dell'inizio della prova per la misura dell'allungamento si applica un estensimetro mobile nella zona di rottura, solitamente la zona centrale del provino, più soggetta alla rottura.

Tutti i provini ottenuti hanno la forma caratteristica "ad osso di cane" che ne consente il loro utilizzo nelle prove di trazione. Queste ultime sono fondamentali per determinare le principali proprietà meccaniche di un materiale e risultano essere inoltre: poco costose, semplici da effettuare e completamente standardizzate.

E' stato sottoposto il provino ad un carico inizialmente nullo, progressivamente incrementato fino al raggiungimento della rottura del

materiale. Durante la prova il provino è fissato attraverso due morse che lo tengono ben saldo e grazie alla sua geometria, studiata in maniera tale che la rottura avvenga nella parte centrale, la forza è uniassiale e diretta lungo la direzione di stiro.

I dati vengono quindi raccolti ad intervalli di tempo costanti e plottati in maniera tale da fornirci i diagrammi sforzo-deformazione utili a ricavare le principali proprietà meccaniche.

Si riportano in tabella 18 le caratteristiche geometriche dei provini per la prova a trazione (misurate mediante calibro).

Caratterizzazione geometrica	Dimensione (mm)
Larghezza	5,1
Spessore	1,6
Lunghezza	65

Tabella 18. Caratteristiche geometriche dei provini per la prova a trazione.

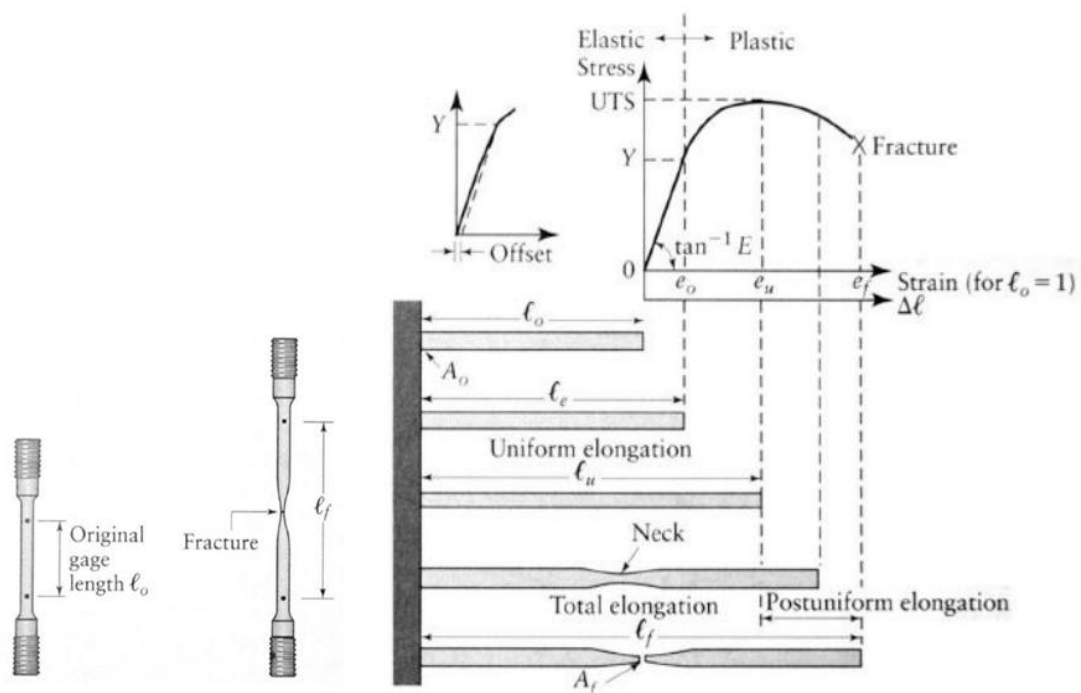


Figura 56. Deformazione del provino durante la prova di tensione.

Sono state preparate inizialmente le mescole con solo PLA [25,26] ed OLA2 e separatamente delle mescole con PLA e Biostrenght 700 nelle stesse concentrazioni in modo da metterne a confronto i risultati ottenuti e verificarne la possibilità di una sostituzione di quest'ultimo, non biodegradabile, con l'oligomero dell'acido lattico.

Sono state ottenute mescole (sei provini per ogni mescola) con PLA e con rispettivamente 2, 3, 4, 6% di OLA2, successivamente sono state ottenute altre mescole introducendo anche il plastificante Glyplast 206-3NL prima al 5% e poi al 10% in peso. Nel caso di OLA2 è stata valutata anche la formulazione al 6% in peso perché per questo additivo non vale il limite del 4% necessario per il BST, per rientrare nei parametri della normativa sul compostaggio.

Dalle analisi ottenute si è potuto constatare che i campioni preparati con solo OLA2, senza aggiunta anche del plastificante 206/3NL, erano piuttosto fragili e con elevate deviazioni delle proprietà meccaniche. Si è potuto inoltre notare che, modificando il contenuto di OLA2 dal 2% al 4%, si ha un effetto molto moderato sulle proprietà meccaniche. In presenza del plastificante 206-3NL l'OLA2 rafforza l'azione del plastificante in particolare per il contenuto del 4% in peso.

Inoltre per la mescola al 2% di OLA2 si sono presentati seri problemi di stampaggio e a T_{mould} 180 °C si sono ottenuti solo pochi provini senza imperfezioni su cui effettuare le prove meccaniche, perciò è stata variata la pressione. Evidentemente con una minima percentuale di plastificante si osserva un aumento della viscosità.

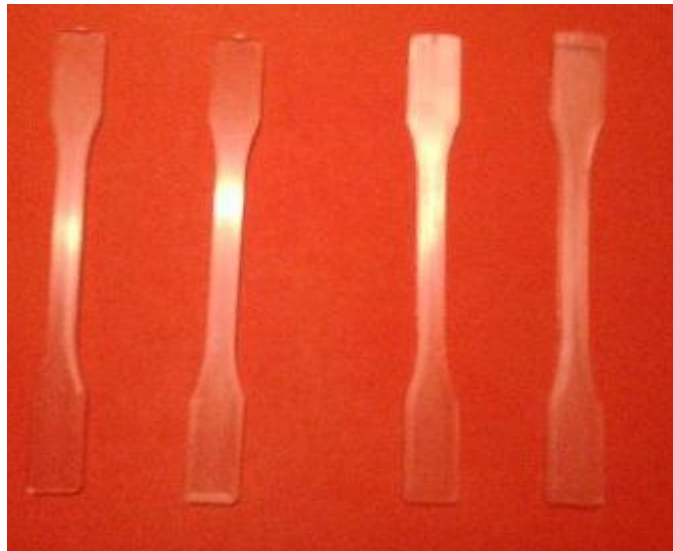
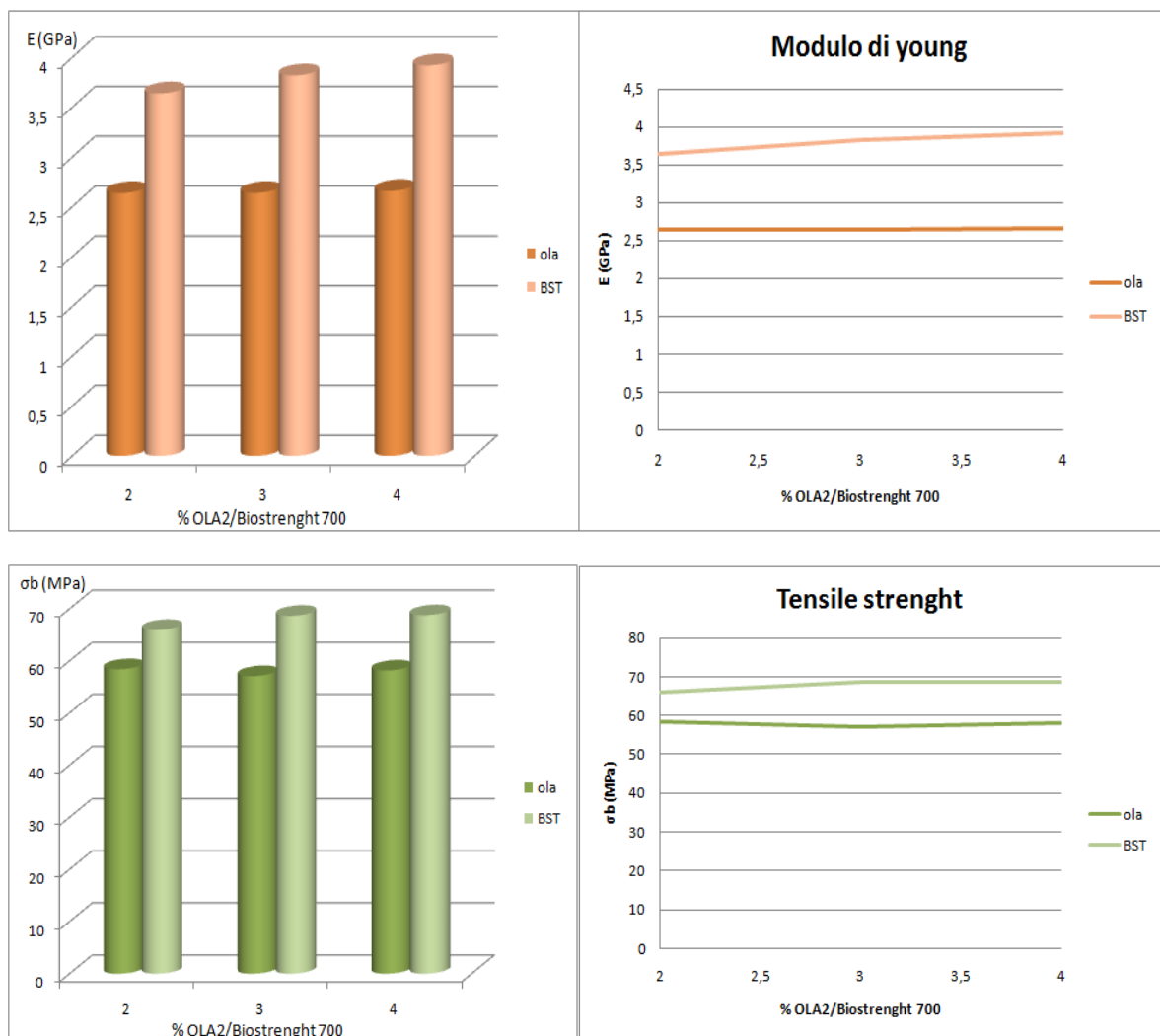


Figura 57. Provini a matrice PLA e rispettivamente 2, 3, 4, 6% di OLA2.



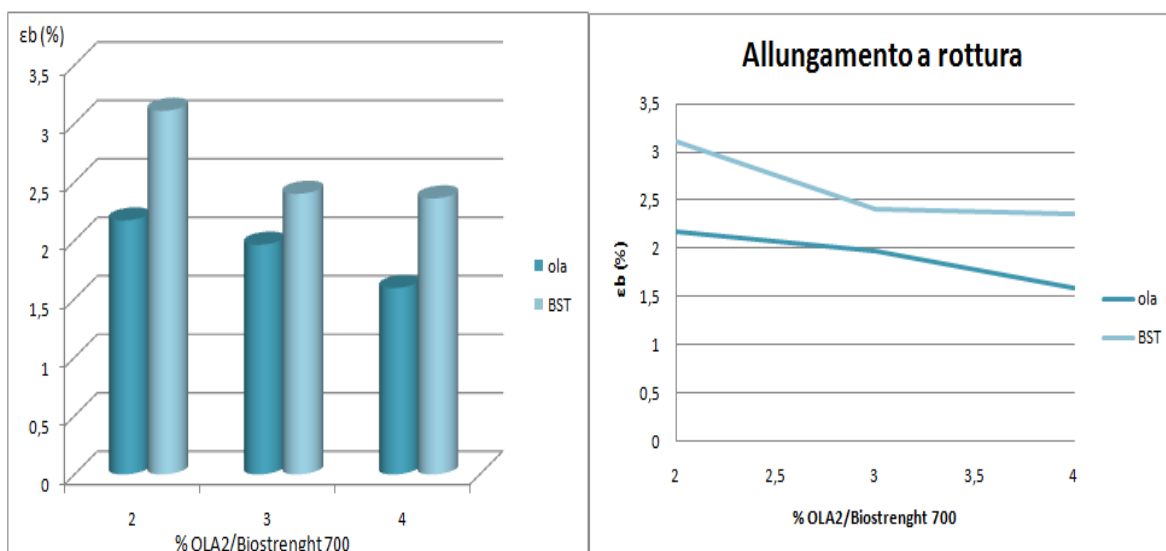


Figura 58. Dati relativi rispettivamente al Modulo di Young, Tensile strenght ed allungamento a rottura per le mescole senza plastificante 206/3NL.

PLA	con OLA2 al	2%	3%	4%
E	(GPa)	2,64 +/-0,2	2,64 +/-0,1	2,66 +/-0,1
σb	(MPa)	58,41 +/-0,7	57,09+/-2,5	58,17 +/-3,4
εb	(%)	2,17 +/-0,9	1,96 +/-0,2	1,59 +/-0,5
σγ	(MPa)	66,74 +/-1,2	65,77 +/-1,1	64,72 +/-0,5
εγ	(%)	1,04 +/-0,2	1,13 +/-0,2	0,94 +/-0,2

PLA	con BST al	2%	3%	4%
E	(GPa)	3,64 +/-0,7	3,82 +/-0,1	3,92 +/-0,3
σb	(MPa)	65,96 +/-3,3	68,67 +/-3,1	68,78 +/-1,3
εb	(%)	3,11 +/-1	2,4 +/-0,8	2,36 +/-0,6
σγ	(MPa)	72,4 +/-0,5	65,75 +/-1,7	70,2 +/-5,3
εγ	(%)	2,37 +/-0,3	1,76 +/-0,2	2,27 +/-0,2

Aumentando la percentuale sia di Biostrenght che di OLA l'allungamento a rottura diminuisce ed aumenta il modulo E, si nota che l'allungamento a rottura è comunque maggiore nei provini col Biostrenght.

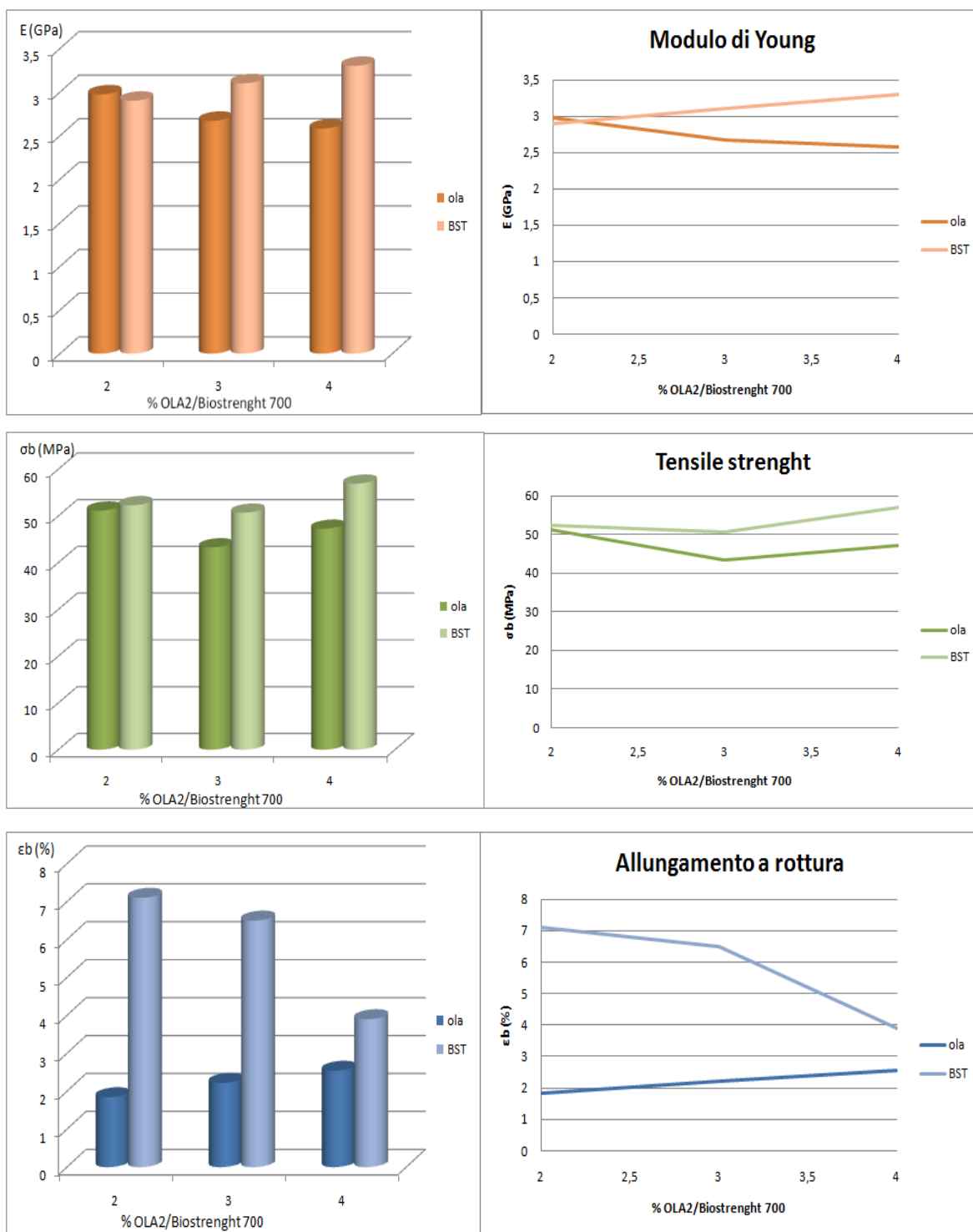


Figura 59. Dati relativi rispettivamente al Modulo di Young, Tensile strenght ed allungamento a rottura per le mescole al 5% di 206/3NL.

PLA/206-3NL 5%	con OLA2 al	2%	3%	4%
E	(GPa)	2,97 +/-0,3	2,67 +/-0,2	2,58 +/-0,4
σ_b	(MPa)	51,16 +/-6,5	43,28 +/-9	47,27 +/-7,1
ϵ_b	(%)	1,84 +/-0,6	2,22 +/-0,8	2,54 +/-2,2
σ_y	(MPa)	58,49 +/-1,1	55,45 +/-0,5	54,23 +/-0,1
ϵ_y	(%)	0,99 +/-0,1	1,04 +/-0,2	1,70 +/-0,3

PLA/206-3NL 5%	con BST al	2%	3%	4%
E	(GPa)	2,9 +/-0,4	3,1 +/-0,5	3,3 +/-0,8
σ_b	(MPa)	52,3 +/-4,3	50,7 +/-4,3	56,9 +/-3,9
ϵ_b	(%)	7,1 +/-0,1	6,5 +/-0,5	3,9 +/-0,3
σ_y	(MPa)	62,7 +/-2,7	59,5 +/-7,5	65,7 +/-0,4
ϵ_y	(%)	2 +/-0,4	2,2 +/-0,2	2,5 +/-0,2

Con l'aggiunta di un contenuto del 5% di plastificante notiamo che il comportamento dei provini con OLA2 è diverso da quelli col Biostrenght: all'aumentare della percentuale in peso dell'OLA il modulo E diminuisce ed aumenta l'allungamento a rottura, effetto contrario si ha col Biostrenght, che col suo aumento in peso porta ad una diminuzione dell'allungamento a rottura ed un maggiore modulo di Young.

Appare quindi che OLA2 rafforzi l'effetto plastificante di 2063NL, mentre BST svolga il suo tipico ruolo di rafforzamento del materiale.

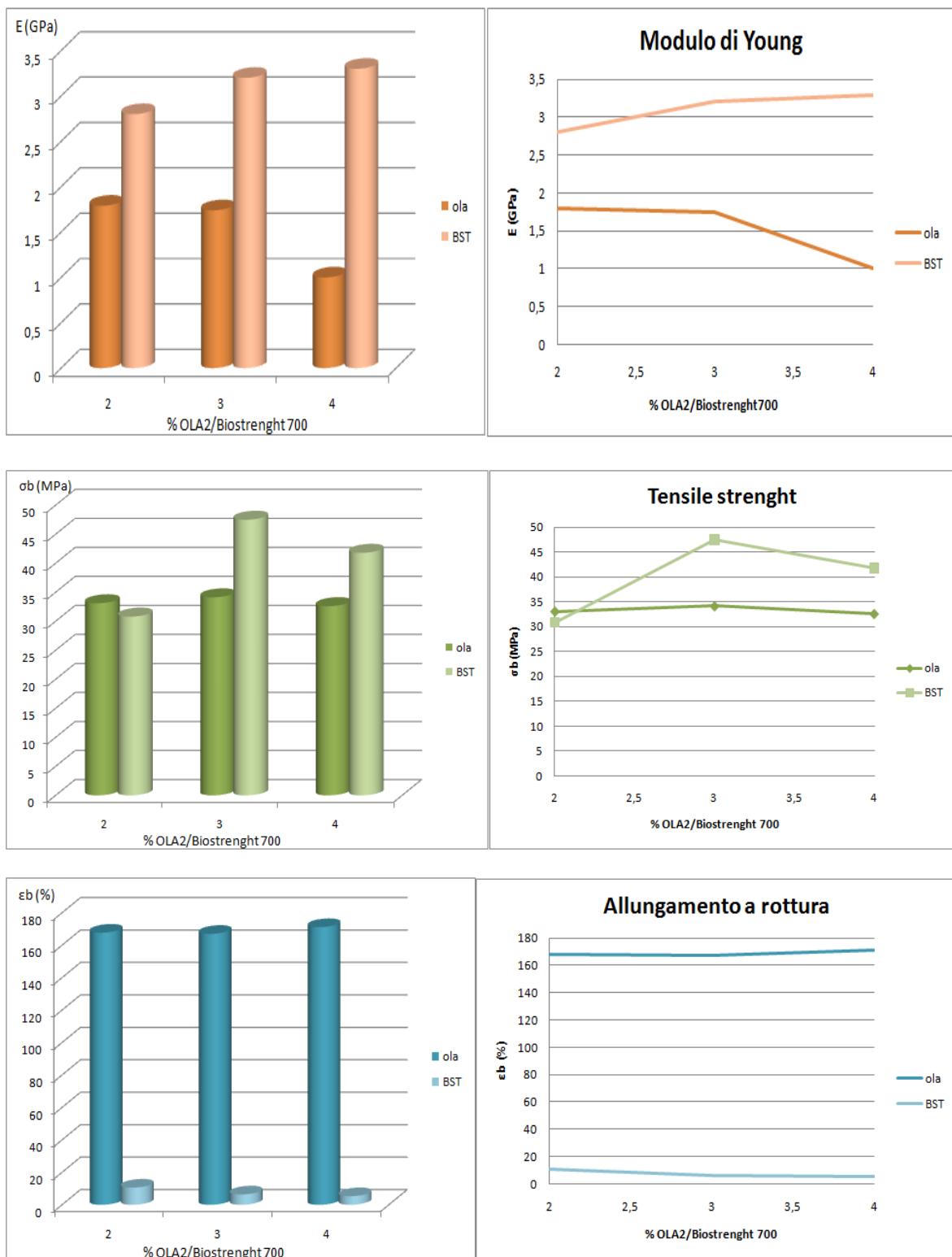
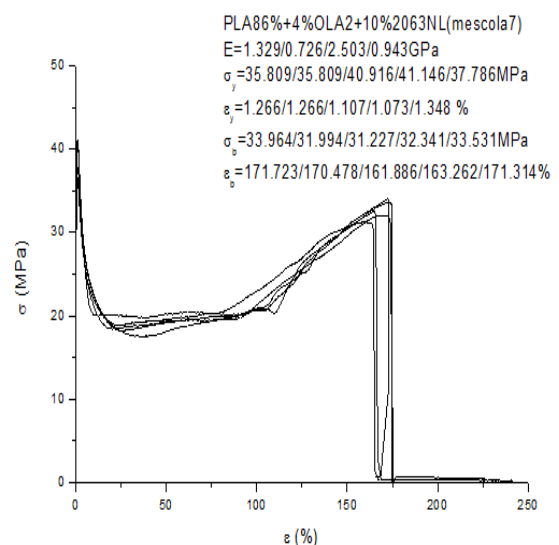
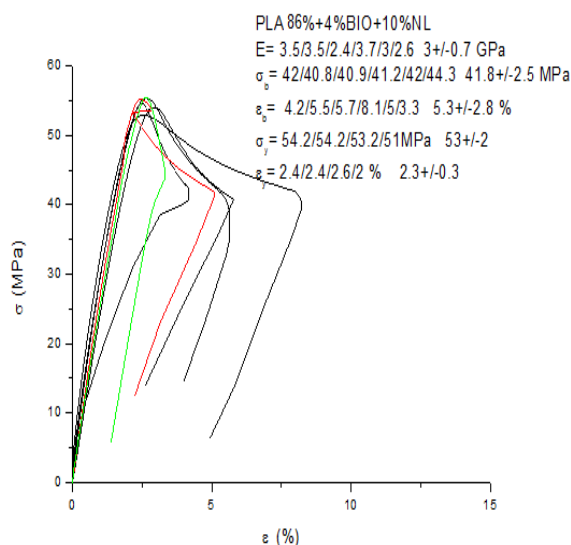


Figura 60. Dati relativi rispettivamente al Modulo di Young, Tensile strenght ed allungamento a rottura per le mescole al 10% di 206/3NL.

PLA/206-3NL 10%	con OLA2 al	2%	3%	4%
E	(GPa)	1,79 +/-0,3	1,74 +/-0,4	1 +/- 0,3
σ_b	(MPa)	33,10 +/- 1	34,13 +/-0,7	32,61 +/-1,1
ϵ_b	(%)	167,72 +/-1,5	167 +/-1,5	171,17 +/-0,6
σ_y	(MPa)	44,24 +/- 3,7	42,13 +/-0,8	38,29 +/-2,4
ϵ_y	(%)	1,034 +/-0,2	1,16 +/-0,1	1,21 +/-0,2

PLA/206-3NL 10%	con BST al	2%	3%	4%
E	(GPa)	2,8+/-0,8	3,2 +/-1	3,3 +/-0,7
σ_b	(MPa)	30,8 +/-11,4	47,5 +/-7,2	41,8 +/-2,5
ϵ_b	(%)	10,6 +/-4,8	6,4 +/-3,8	5,3 +/-2,8
σ_y	(MPa)	44,9 +/-9,1	57,5 +/-2,2	53 +/-2
ϵ_y	(%)	2 +/-0,4	2,4 +/-0,2	2,3 +/-0,3

Dai dati ottenuti con l'aggiunta di un 10% in peso di plastificante 206/3NL si nota un drastico aumento dell'allungamento a rottura per le mescole PLA/OLA2, allungamenti del 170%, molto favorevoli per un possibile utilizzo nel settore degli imballaggi, quali sacchetti e films. Mentre un aumento del 10% di 206/3NL non porta ad elevate variazioni sull'allungamento a rottura, che anzi diminuisce all'aumentare in peso del Biostrenght.



Nei provini senza plastificante si è notato che il Biostrenght 700 presenta più elevati allungamenti a rottura rispetto all'OLA2, cosa che si ripete, se pur in maniera meno marcata, inserendo un 5% di plastificante 206/3NL; tuttavia si nota un comportamento ribaltato aggiungendo il plastificante al 10%. In quest'ultimo caso l'allungamento percentuale appare aumentare notevolmente tanto da rientrare nei canoni previsti per imballaggi quali sacchetti e film.

Analizzando gli andamenti dei grafici si può osservare che:

- L'OLA2 presenta un più basso modulo di Young (o di elasticità) rispetto al Biostrenght 700.
- Sia i provini con OLA2 che con Biostrenght mostrano comunque un modulo di elasticità inferiore rispetto al quello del materiale allo stato puro ($E_{PLA} \sim 4$ GPa) e presentano snervamento.
- I valori di forza tensile e modulo sono compatibili con i requisiti tecnici indicati dai partner produttori ed utilizzatori finali dei materiali prodotti nel progetto Dibbiopack. I valori di allungamento a rottura possono essere modulati con l'aggiunta di rispettivamente BST od OLA2, per imballaggi rigidi o flessibili.

Osservando le proprietà meccaniche, si può dire che i plastificanti dovrebbero aumentare la capacità di un polimero di sopportare la deformazione plastica senza rompersi, riducendone la sua fragilità. Il meccanismo coinvolto nel processo di plastificazione può essere descritto secondo diverse teorie fenomenologiche, ma tutte convergono sul fatto che le molecole plastificanti devono "intercalarsi" tra le catene polimeriche riducendo le forze intermolecolari, ciò si traduce in un aumento del volume libero e di mobilità. È quindi comune osservare una transizione netta fragile / duttile con l'aumento del contenuto di plastificante, cioè, di osservare un contenuto soglia oltre la quale, ad una data temperatura, si verifica un riorientamento delle catene ed inizia la deformazione plastica.

7.2 Preparazione delle mescole ed estrusione delle foglie

Sempre nell'ambito dell'attività del progetto Dibbiopack sono stati prodotti su scala industriale granuli basati sulle matrici selezionate PLA(90)/206/3NL(10) ed PLA(95)/206/3NL(5) contenenti il 3% in peso di nanofibre inorganiche. Tali nanofibre migliorano alcune caratteristiche meccaniche del materiale, le proprietà barriera e la stabilità del materiale.

L'alimentazione delle nanofibre in estrusore industriale è risultata molto difficoltosa a causa della leggerezza delle nanofibre ed alla difficoltà di ottenere un'alimentazione regolare con gli alimentatori gravimetrici. Le nanofibre sono state “bagnate” con una quantità in peso equivalente del plastificante ed hanno in questo modo acquistato una pesantezza tale da renderne possibile una regolare alimentazione.

Sono state prodotte con successo formulazioni con il 3% in peso di nanofibre inorganiche ottenendo una buona dispersione delle stesse nella matrice polimerica, con le condizioni di estrusione riportate nelle tabelle sottostanti.

Material	UNIPX107-14								Project	Dibbiopack			
Description	97%(96(PLA Ingeo 2003D+ 5% 206-3NL)+4%Biostrenght)+3 nano fibers T												
Responsible	Extruder temperatures [°C]												
Cinelli	Feed z.	Trans. z.		Mixing z.	Feeder 3	Trans. Z.	Mixing z.	Feeder 4	Mixing z.	Vacuum	Conv. z.	Melt	
Zone	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9	Zone 10	Zone 11	Melt	
T (°C)	200	190	190	190	185	180	185	185	185	175	185	144	
Extruder parameters				Feeder parameters		%		Feeder charge					
Rotating speed		170 rpm		Feeder 1		100		PLA Ingeo 2003D -Biostrenght-(nano fibers T-206-3NL)					
Power absorption		82,9%		Feeder 2		0							
Head pressure		18 bar		Feeder 4		3 0							
Flow rate		6 Kg/h		Feeder 4		0							
				Perist. Pump rpm		0							
Feeder parameters							Notes: Progetto Dibbiopack						
Force Feeder	1	(D3)	Rotation speed		60 rpm		5 Fori						
Force Feeder	2	(D4)	Rotation speed		60 rpm								

Tabella 19. Parametri di estrusione per [PLA(95)/2063NL(5)+4%BST] +3% Nanofibre; considerando PLA2003D+206/3NL (quantità necessaria – quantità usata per bagnare le fibre.

Material	UNIPX108-14					Project		Dibbiopack				
Description	97%(96(PLA Ingeo 2003D+ 10% 206-3NL)+4%Biostrenght)+3 nano fibers T											
Responsible	Extruder temperatures (°C)											
Cinelli	Feed z.	Trans. z.		Mixing z.	Feeder 3	Trans. Z.	Mixing z.	Feeder 4	Mixing z.	Vacuum	Conv. z.	Melt
Zone	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9	Zone 10	Zone 11	Melt
T (°C)	200	195	190	190	190	180	175	175	175	175	175	141
Extruder parameters				Feeder parameters		%		Feeder charge				
Rotating speed		250rpm		Feeder 1		90		PLA Ingeo 2003D				
Power absorption		83%		Feeder 2		0						
Head pressure		23bar		Feeder 4		10		Biostrenght-(nano fibers T-206-3NL)				
Flow rate		8Kg/h		Feeder 4		0						
				Perist. Pump rpm		118		206-3NL				
Feeder parameters						Notes: Progetto Dibbiopack						
Force Feeder	1	(D3)	Rotation speed	60rpm								
Force Feeder	2	(D4)	Rotation speed	60rpm								

Tabella 20. Parametri di estrusione per [PLA(90)/2063NL(10)+4% BST] +3% Nanofibre; considerando PLA2003D+206/3NL (quantità necessaria – quantità usata per bagnare le fibre).

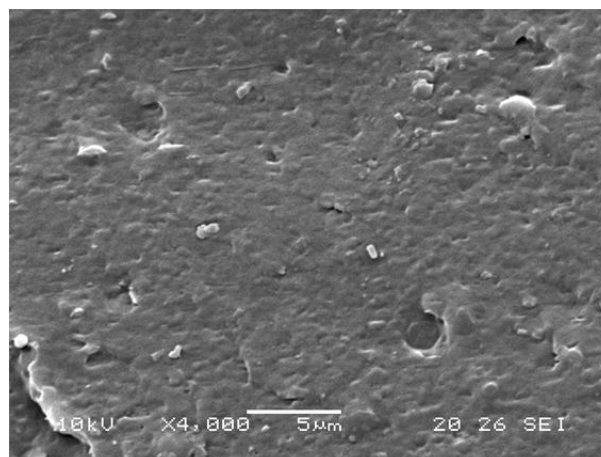


Figure 61. Immagine al SEM di PLA(90)/2063NL(10) con 3% in peso di naofibre inorganiche.

In tabella vengono riportate le composizioni (in percentuali in peso) delle mescole effettuate per la realizzazione delle foglie con estrusione a testa piana, prima mantenendo il rapporto PLA/Glyplast 206-3NL a 83/10 % e poi

a 88/5 %, con un 3% di nanofibreT ed un 4% di OLA2 e Biostrenght 700 distintamente.

PLA (%)	Glyplast 206/3NL (%)	Biostrenght 700 (%)	OLA2 (%)	Nanofiber T (%)
83	10	4		3
83	10		4	3
88	5	4		3
88	5		4	3

Tabella 21. Composizioni delle mescole per la preparazione delle foglie.

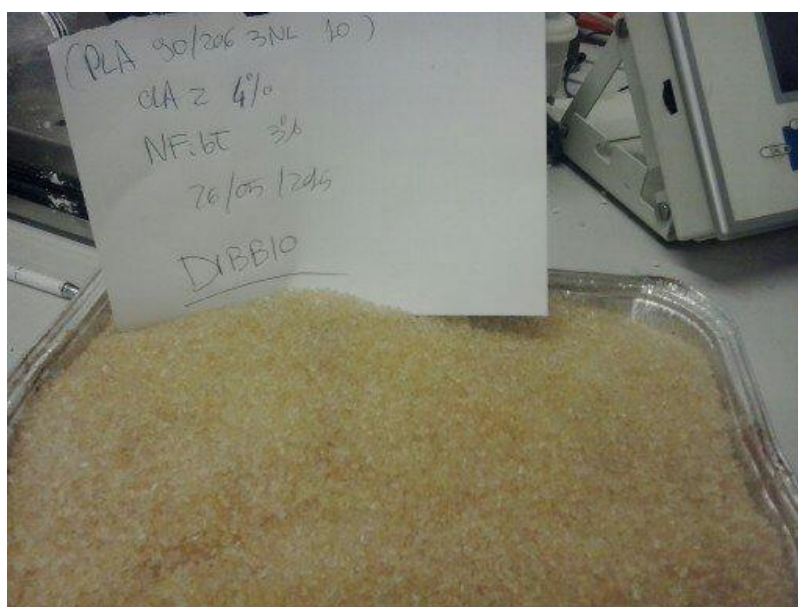


Figura 62. Preparazione delle mescole per la produzione di film.

Prima di inserire le mescole da analizzare per il lavoro sperimentale, sono state effettuate delle prove per comprendere le condizioni operative di temperatura e pressione da adottare. Sono state ottenute prima una bobina a base di polipropilene, per testare la funzionalità della macchina, poiché meno costoso e disponibile in maggiori quantità; successivamente è stata ottenuta una bobina di materiale a base di PLA, Glyplast 206/3NL e Biostrenght 700,

privato delle nanofibre T, cioè una miscela di composizione molto simile alle mescole da analizzare.

Una volta comprese le migliori condizioni operative da adottare, sono state inserite le mescole oggetto del lavoro sperimentale.



Figura 63. Prove in laboratorio.



Figura 64. Bobine di materiale ottenute per estrusione con testa piana e calandra.

Di seguito vengono riportate le principali condizioni di estrusione foglia in:

Mescola a base di PLA 88%, Glyplast 206/3NL 5%, Biostrenght 700 4%, Nanofibre T 3%.	
Linea:	Impianto foglia 210
Estrusore:	Comac EBC 25HT
Capacità impostata:	8 Kg/h
Spessore foglia:	0.35 mm
Temperatura massa fusa:	165 °C
Pressione:	23 bar
Giri viti:	225 g/min
Temperature estrusione (°C):	
zona 1	200
zona 2	195
zona 3	195
zona 4	195
zona 5	195
zona 6	195
zona 7	195
zona 8	195
zona 9	195
zona 10	195
zona 11	195
Temperatura testa piana (°C):	
temperatura zona collo:	200
temperatura zona 1T:	190
temperatura zona 2T:	190
temperatura zona 3T:	190
Velocità calandra(cilindro principale):	1.22 m/min

Le condizioni operative adottate sono rimaste invariate e ciò auspica ad un possibile paragone delle proprietà del Biostrength 700 con l'OLA2.

Per effettuare le prove tensili sulle foglie ottenute per estrusione con testa piana, sono state prodotte delle “strisce” secondo la ISO 527-3 e ASTM D882, riportate di seguito.

Percent Elongation at Break	Initial Strain Rate, mm/mm-min (in./in.-min)	Initial Grip Separation		Rate of Grip Separation	
		mm	in.	mm/min	in./min
Modulus of Elasticity Determination					
	0.1	250	10	25	1.0
Determinations other than Elastic Modulus					
Less than 20	0.1	125	5	12.5	0.5
20 to 100	0.5	100	4	50	2.0
Greater than 100	10.0	50	2	500	20.0

Tabella 22. Dimensioni standard secondo la ASTM D882.

Questi provini si ottengono facilmente utilizzando un dispositivo di taglio.

In base alla suddetta normativa, la larghezza nominale dei campioni non deve essere inferiore a 5,0 mm (0.20 in.) o superiore a 25,4 mm (1,0 in.).

Nello specifico sono state realizzate “strisce-campione” di 150 mm di lunghezza e larghezza nominale di 10 mm per sottoporle alle prove tensili, settando la velocità del morsetto mobile a 12,5 mm/min (una velocità sufficiente per giungere alla rottura delle strisce).

Il comportamento meccanico dei materiali compositi però è molto complesso, a causa della disomogeneità e dell'anisotropia del materiale.

Un carico longitudinale applicato ad un provino isotropo produce un'estensione nella direzione longitudinale ed una contrazione nella direzione trasversale. Lo stesso carico applicato ad un provino anisotropo crea una distorsione angolare oltre all'estensione longitudinale e alla contrazione trasversale.

Gli effetti dell'orientamento perciò sono molto importanti nella valutazione delle caratteristiche meccaniche del materiale composito; i meccanismi di crisi sono molto più complessi rispetto a quelli dei materiali omogenei ed isotropi, e questo rende difficile sia la previsione delle tensioni di crisi, sia

l'interpretazione dei risultati sperimentali; perciò sono state analizzate per ogni miscela strisce in direzione parallela al flusso uscente dalla testa e sia ortogonali ad esso.



Figura 65. Strisce di materiale ricavate dalle foglie estruse.

Da ogni campione di foglia si sono ricavate le strisce e almeno 5 di esse testate in direzione longitudinale al flusso e 5 in direzione trasversale.

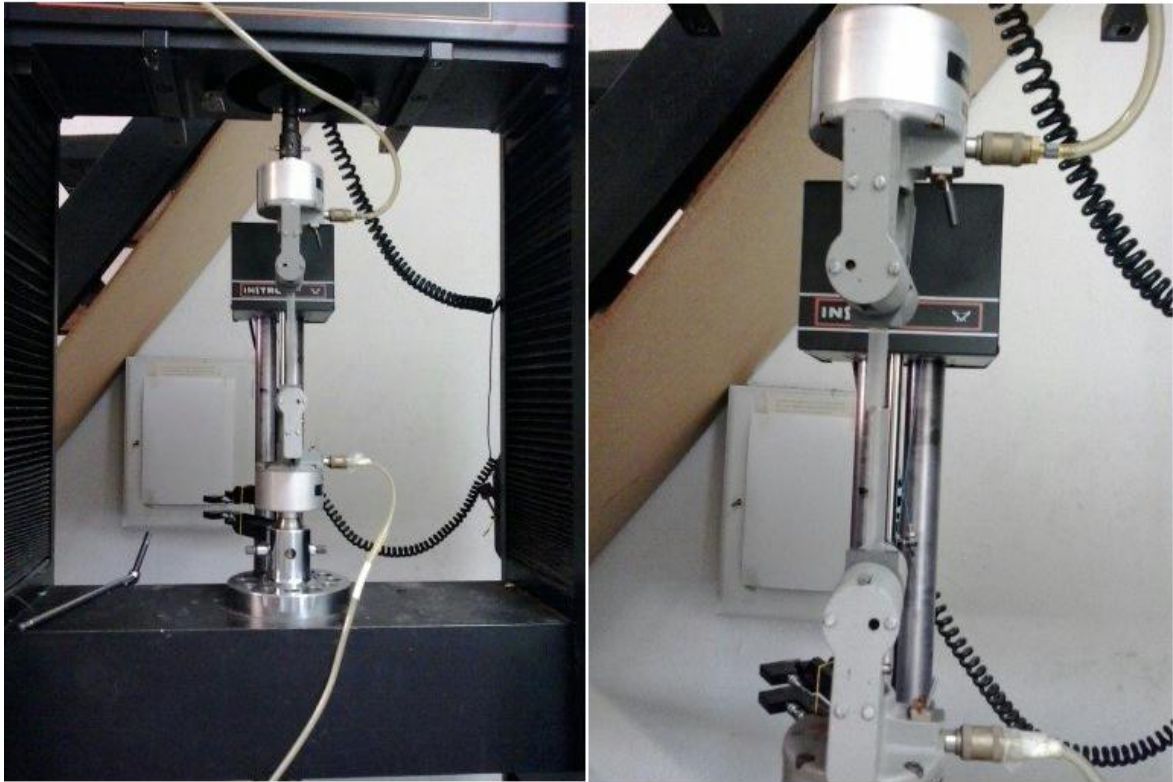
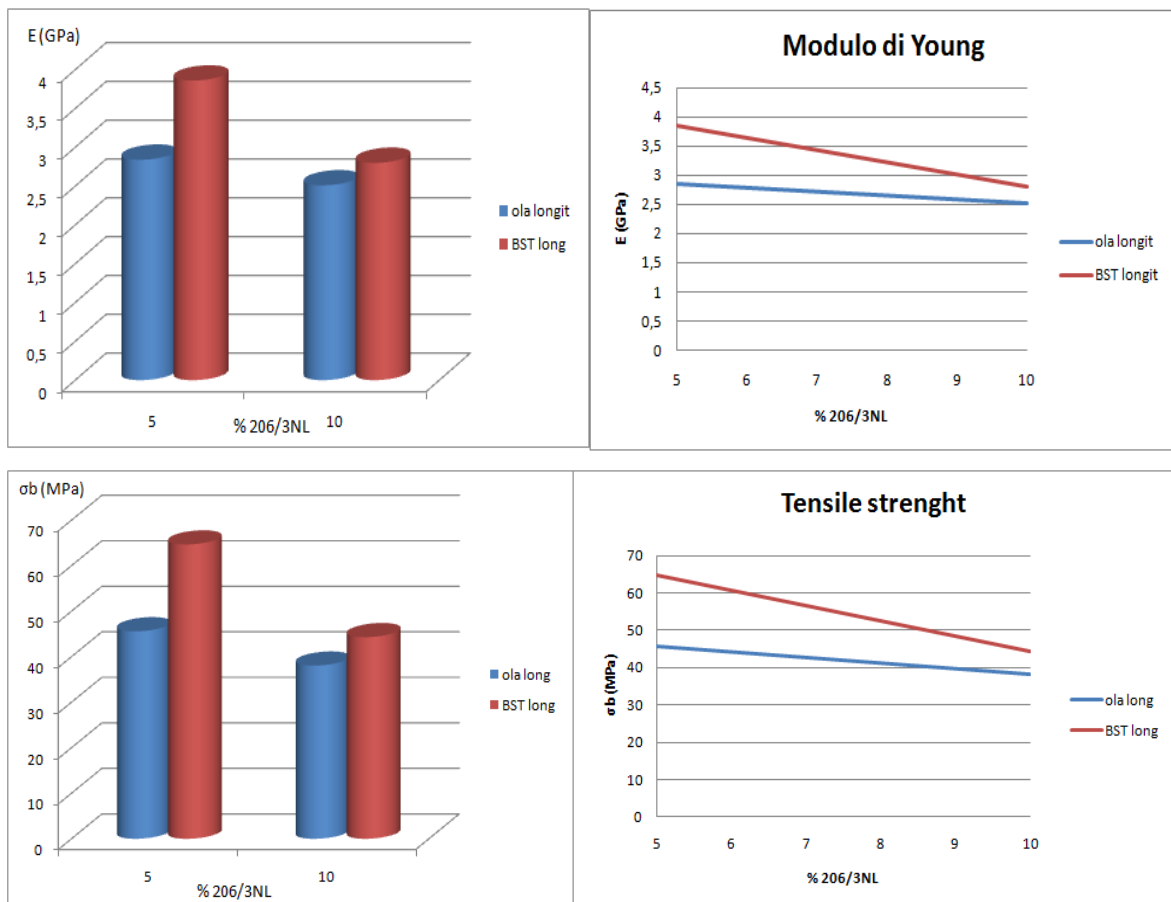


Figura 66. Prove di trazione su strisce di materiale.



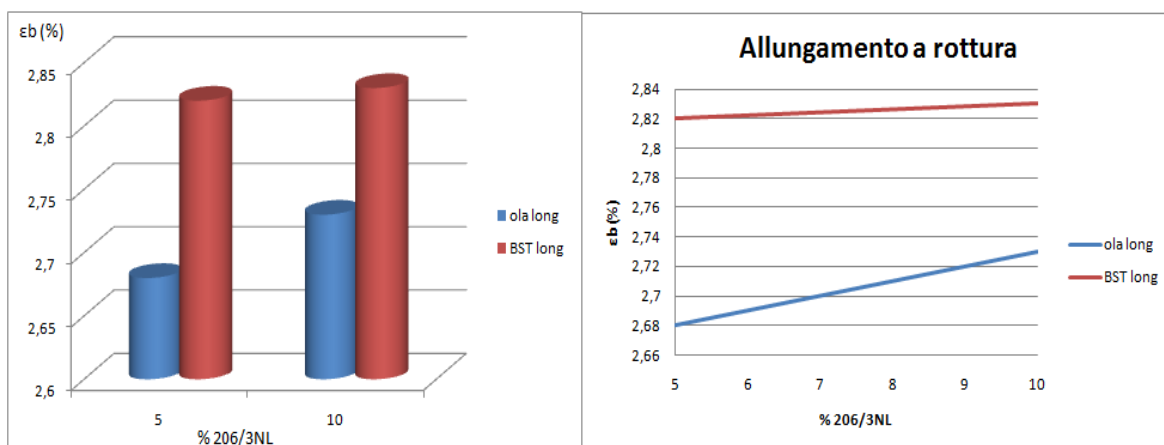


Figura 67: Dati relativi rispettivamente al Modulo di Young, tensile strenght ed allungamento a rottura ottenuti dalle prove tensili sulle strisce.

	206/3NL al	5%	10%
E (GPa)	OLA2	2,84	2,51
	BST700	3,86	2,8
σ (MPa)	OLA2	45,6	38,06
	BST700	64,68	44,31
ε (%)	OLA2	2,68	2,73
	BST700	2,82	2,83

Le miscele utilizzate per la produzione delle foglie sono state testate anche al mini estrusore Haake per valutare l'effetto delle composizioni sul torque. I valori vengono riportate nella seguente tabella.

Foglie	Torque
PLA/BST con 5% di 206/3NL	88 Ncm
PLA/BST con 10% di 206/3NL	95 Ncm
PLA/OLA2 con 5% di 206/3NL	92 Ncm
PLA/OLA2 con 10% di 206/3NL	88 Ncm

I valori di torque diventano molto simili per tutte e quattro le miscele in presenza delle nanofibre inorganiche, confermando un positivo effetto derivante dall'aggiunta delle nanofibre sulla lavorazione per estrusione dei materiali, che rendono più omogenee le proprietà del fuso anche per contenuti moderatamente variabili degli additivi.

Invece reattivamente alle proprietà meccaniche un aumento del plastificante porta ad un aumento dei valori di allungamento a rottura sia per le foglie con Biostrenght 700 che per quelle con l'OLA2; tuttavia va evidenziato che le foglie prodotte con Biostrenght mostrano valori di ϵ_b maggiori rispetto a quelli con l'OLA2, contrastanti coi dati dei provini ad osso di cane, in cui non erano presenti le nanofibreT, che danno una maggiore rigidità al materiale, nei quali si notava un aumento sostanziale dell'allungamento a rottura nei provini con OLA, in particolare in quelli con un 10% di 206/3NL, rispetto a quelli preparati col Biostrenght. La presenza di BST quindi migliora le prestazioni meccaniche delle foglie prodotte in presenza di nanofibre inorganiche.

7.3 Analisi dei dati al DSC

Parallelamente alle prove tensili sono state effettuate le prove al DSC, selezionando le miscele al 4% di rispettivamente BST ed OLA2 come rappresentative della serie ed infine campioni prelevati dalle foglie prodotte con la testa piana.

Il test è stato svolto con cicli di riscaldamento-raffreddamento da -10°C a 180°C, con rampa di temperatura di 10°C/minuto; tutte le analisi sono state effettuate in atmosfera inerte, sotto flusso di azoto.

Nello specifico il ciclo termico al quale è stato scelto di sottoporre i campioni è:

- 1) Da 30 °C a -10 °C a 20°C/min
- 2) Permanenza a -10 °C per 1 minuto
- 3) Riscaldamento da -10 °C a 180 °C a 10°C/min
- 4) Permanenza a 180 °C per 1 minuto
- 5) Raffreddamento da 180 °C a -10 °C a 10°C/min
- 6) Permanenza a -10 °C per 5 minuti
- 7) Riscaldamento da -10 °C a 180 °C a 10°C/min

I risultati ricavati dall'analisi DSC vengono riportati in tabella 23.

Nome campione	T _g (°C)	ΔH _{c.c.} (J/g)	ΔH _f (J/g)	T _{c.c.} (°C)	T _f (°C)
PLA	56,9	-21,3	23,7	120,8	151,4
96PLA 4OLA2	51,7	21,5	27,1 doppio picco	105,6	144,6 152,5
96PLA 4BST	58,2	27,8	27,5	121,9	152,0
86PLA 4OLA2 10(206/3NL)	32,3	-22,1	0,60 26,7	84,7	135,6 151,1
86PLA 4BST 10(206/3NL)	42,2	-29,5	34,0 doppio picco	109,0	145,3 154,0
90PLA 10(206/3NL) 4BST 3NFbT	46,0	-23,4	25,6	111,1	145,8
90PLA 10(206/3NL) 4OLA2 3NFbT	40,4	-25,5	28,9 doppio picco	102,7	141,3 148,2
95PLA 5(206/3NL) 4BST 3NFbT	52,2	-25,3	26,0	116,1	147,7
95PLA 5(206/3NL) 4OLA2 3NFbT	44,4	-27,6	28,5 doppio picco	106,7	143,0 148,6

Tabella 23. Risultati ricavati dall'analisi DSC.

Come si evince dai dati riportati, le mescole con OLA2 presentano T_g più basse, evidenziando un'azione plastificante anche di OLA2. I valori più bassi di T_g si registrano per presenza di 10% di plastificante 206/3NL. Inoltre è interessante evidenziare che OLA2 abbassa la temperatura di cristallizzazione del PLA, con effetto aumentato sinergicamente quando in contemporanea presenza con 206/3NL. Quindi la presenza di OLA2 comporta delle variazioni sia nelle temperature di fusione che di cristallizzazione, si ipotizza per OLA2 un'azione nucleante verso il PLA che ne promuove la cristallizzazione durante estrusione per cui da questo può derivare una maggiore stabilità dei materiali prodotti.

Conclusioni

Il lavoro di tesi esposto ha avuto come obiettivo la preparazione di materiali compositi a matrice polimerica biodegradabili per filmatura con estrusione a testa piana.

Inizialmente l'attività si è concentrata sulla messa a punto di una testa piana da utilizzare sull'estrusore industriale situato presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Civile ed Industriale, svolta durante l'attività di tirocinio. Tale attività ha permesso alla candidata di acquisire approfondite conoscenze sulla lavorazione di polimeri allo stato fuso. L'attività è proseguita con una ricerca su materiali biodegradabili ed additivi da utilizzare per la produzione di materiali eco sostenibili per applicazioni nel settore imballaggio ma con potenzialità di applicazione anche in altri settori a maggior valore aggiunto. Dopo uno studio approfondito della letteratura ed indagini effettuate durante le fasi del progetto DIBBIOPACK, in cui si inserisce il lavoro di tesi, sono state selezionate le migliori formulazioni a base PLA in termini di processabilità e proprietà termo-meccaniche, ideali per realizzazioni di foglie.

Il poliacido lattico è stato scelto per l'eccellente biocompatibilità e per le discrete proprietà meccaniche. Anche se questo prodotto è di grande interesse, come materiale compostabile derivato da fonti rinnovabili, dotato di elevato modulo elastico e trasparenza, presenta limiti molto importanti quali elevata suscettibilità idrolitica, bassa stabilità termica, fragilità e bassa velocità di cristallizzazione; un miglioramento delle sue proprietà meccaniche è possibile mediante l'uso di additivi, come investigato durante il lavoro sperimentale.

In particolare l'obiettivo è stato quello di ottenere prodotti con migliorata processabilità e con rafforzate proprietà termiche e meccaniche raggiunte con l'aggiunta di plastificanti opportunamente selezionati e nanofibre inorganiche nelle matrici polimeriche.

Lo studio è stato strutturato in due filoni di ricerca principali: nel primo sono state preparate delle mescole a base PLA con l'aggiunta del plastificante Glyplast 206/3NL ed utilizzati come additivi il Biostrenght 700, non biodegradabile, e l'OLA2, biodegradabile, ottenuti dei provini ed analizzati i risultati con l'obiettivo di confrontare le proprietà meccaniche di quest'ultimi per poterne prevedere una possibile sostituzione anche parziale del Biostrenght 700 non biodegradabile con OLA2 biodegradabile e prodotto da fonti rinnovabili. Nel secondo filone invece sono state realizzate delle foglie sempre a matrice PLA con l'aggiunta di nanofibre inorganiche in modo da verificare il loro utilizzo per applicazioni pratiche come l'imballaggio, di cui vengono riportate alcune specifiche, in particolare per imballaggi flessibili e rigidi.

Prodotti	Modulo	Sforzo	Deformazione
Film	250-350 MPa	25-30 MPa	>100 %
Confezioni per cosmetici	1000-3000 MPa	20-30 MPa	2%
Sacchetti	250-350 MPa	25-30 MPa	>100 %

I provini ad osso di cane sono stati realizzati con estrusore HAAKE Minilab a base di PLA, mentre le foglie tramite estrusione a testa piana e calandra.

I campioni ottenuti sono stati caratterizzati attraverso analisi meccaniche (test a trazione) e termiche (DSC), una loro ulteriore analisi potrebbe prevedere anche misure dinamico-meccaniche (DMTA) e morfologiche (TEM).

Come è possibile notare dai dati ottenuti dalle prove tensili dei provini le mescole di PLA/OLA2 senza plastificante 206/3NL non si mostrano molto propense ad essere utilizzate per imballaggi flessibili, come sacchetti e film, presentando un allungamento a rottura solo del 2%, in contrapposizione le

mescole con OLA2 in presenza di un 10% di plastificante 206/3NL mostrano allungamenti del 170%, compatibili con applicazioni quali imballaggi flessibili. Poiché un alto modulo di elasticità si ricerca quando si vogliono basse deformazioni ed un modulo basso quando si richiede flessibilità, le mescole con Biostrenght appaiono più idonee per imballaggi più rigidi, con un allungamento percentuale intorno al 2%.

Sebbene non sia stato possibile determinarne anche la formatura di stampi, il lavoro di tesi ha comunque avuto un risultato soddisfacente in quanto conferma l'efficacia del processo di estrusione con testa piana e calandra messo a punto su formulazioni a base PLA/OLA2/Biostrenght700, individuando sia per mescole con OLA che con Biostrenght le stesse condizioni operative di estrusione, e producendo foglie omogenee con proprietà meccaniche compatibili con i requisiti indicati dai produttori e utilizzatori di imballaggi.

Si è evidenziato che la presenza di Biostrenght è necessaria per la produzione di oggetti mediante estrusione-soffiaggio per conferire al fuso la densità richiesta da tale tecnologia. La presenza di Biostrenght migliora generalmente le proprietà meccaniche e stabilizza i materiali prodotti rispetto a deformazioni dovute ad invecchiamento e ricristallizzazione. Anche l'aggiunta di OLA2 ha un effetto nel ridurre la temperatura di cristallizzazione del PLA e per la produzione di foglie a base PLA le miscele a base di OLA2, senza Biostrength sono risultate comunque efficienti.

Il lavoro svolto può essere quindi complessivamente considerato positivo in quanto il sistema così ottimizzato è risultato funzionale, replicabile piuttosto facilmente, affidabile e senza particolari problemi di estrusione.

In conclusione è possibile asserire che:

- le mescole scelte sono risultate idonee al processo di estrusione a testa piana e calandra;

- non sono state riscontrate particolari difficoltà nella fase di miscelazione dei vari materiali;
- le prove di trazione hanno sottolineato che solo le miscele contenenti OLA2 e un 10% di plastificante 206/3NL mostrano un comportamento duttile, con allungamento a rottura fino a 171%, dimostrando la loro idoneità agli imballaggi flessibili, quali sacchetti e films.
- le mescole con Biostrenght700 appaiono più idonee per confezionamenti più rigidi.
- Il comportamento dell'OLA2 si mostra differente rispetto a quello del Biostrenght700, dunque una sua sostituzione non risulta fattibile, se non nei casi in cui si voglia ottenere un elevato allungamento a rottura, che solo i provini col'OLA2 unito ad un 10% di 206/3NL riescono ad apportare. Tali miscele risultano pertanto adatte per esempio per la produzione delle foglie mediante utilizzo della testa piana.
- Modulando il contenuto di Biostrenght e/o OLA2 è possibile modulare la lavorabilità del fuso e modulare le proprietà desiderate per il prodotto finale orientato verso un materiale che può essere più rigido o flessibile a seconda della composizione percentuale degli additivi.

Sviluppi futuri

Sarebbe interessante effettuare anche prove DMTA (analisi termiche dinamo-meccaniche) che consentirebbero di misurare l'andamento del modulo di rigidità in funzione della temperatura; questo aspetto della caratterizzazione sarà molto interessante per valutare l'intervallo di temperatura in cui potere utilizzare i materiali prodotti senza che questi subiscano deformazioni e perdita delle proprietà meccaniche.

Gli sviluppi futuri comprendono sicuramente la valutazione di un loro possibile stampaggio mediante termoformatura.

Durante le varie prove e realizzazioni di foglie per giungere all'ottimizzazione dei parametri del processo, si è notato che in fase di esaurimento del materiale giunto all'estrusore si creavano delle foglie (riportate in figura 67) di spessori vicini a quelli dei films, molto flessibili e dotati di una certa resistenza.



Figura 68. Foglie di spessori simili ai films.

Molto utile sarebbe investigare le loro proprietà meccaniche ed individuarne un loro possibile utilizzo a livello industriale. Sono in corso prove di

compostaggio su prodotti a base di PLA, Biostrength e nano fibre inorganiche che hanno già dimostrato di rispettare i livelli per rientrare nella normativa sul compostaggio.

Le miscele a base di PLA/2063NL/nanofibre inorganiche sia al 5% che al 10% di plastificante sono state utilizzate per la produzione di prototipi di bottigliette e vasetti per creme e si apprestano alla produzione pilota e alla validazione per produzione industriale. Le foglie prodotte saranno a breve testate per termo formatura per la produzione di vassoi.

Ringraziamenti

Innanzitutto i miei ringraziamenti vanno ai miei genitori, papà Gaetano e mamma Lina, che mi hanno sempre sostenuto durante tutto il periodo degli studi, a mio marito Giuliano, per la sua pazienza durante i miei nervosismi e per i suoi incoraggiamenti nei momenti di abbattimento, al mio piccolo amorevole bimbo Mattia, che ha sempre seguito la mamma nelle sue trasferte tra Pisa e Vercelli adattandosi ottimamente, ai miei fratelli Paolo e Maria che mi hanno sempre aiutato fisicamente e moralmente.

Grande aiuto mi è stato offerto dalla mia Professoressa e relatrice, Patrizia Cinelli, con la quale ho instaurato un meraviglioso rapporto, rapporto incominciato già durante le lezioni della sua materia “scienza dei materiali polimerici”, un ringraziamento particolare per avermi proposto questa interessante ricerca e per aver avuto sempre fiducia nelle mie capacità, un altro caloroso ringraziamento va al mio relatore Prof. Ing. Lazzeri, il quale ha dato un ottimo aiuto alla mia ricerca ed un supporto costante.


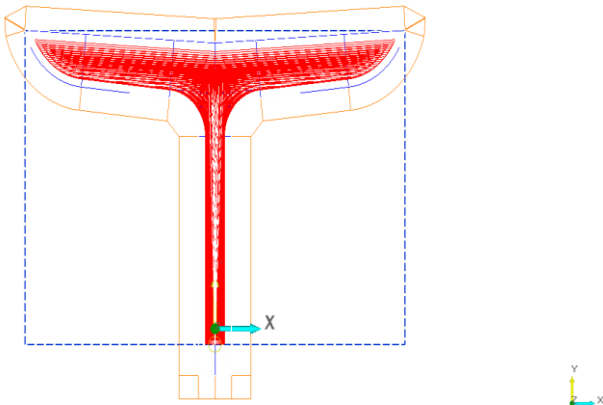
Ringrazio il tecnico del laboratorio, la Signora Irene Anguillesi, che con il suo atteggiamento avvincente, i suoi racconti e le sue battute, tra una prova e l'altra, ha reso il lavoro molto più piacevole e meno pesante; a Sara, che, se pur per poco tempo, ha saputo aiutarmi durante le prove e l'elaborazione dati, alla Dott.sa Mallegni, o più semplicemente Norma, la personificazione femminile dello scienziato “pazzo”, agli inseparabili Laura e Vito, che mi hanno aiutato durante il collaudo della macchina e le prove meccaniche.

In campo aziendale si ringraziano l'Ing. Morandi, che è stato il punto di riferimento tra azienda ed Università, sempre attento che non mancasse nulla di richiesto dall'Università, il tutor aziendale l'Ing. Marcello Rossi, per le sue nozioni durante alcuni collaudi in azienda a cui mi ha fatto assistere e di tutta la squadra AMUT S.p.A. in particolare il Signor Baccaglione Germano, un grande sostegno in azienda, che mi ha permesso di fare un'ottima esperienza nel reparto produzione, con la visione di commesse, relazione coi fornitori

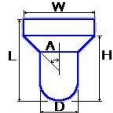
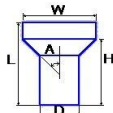
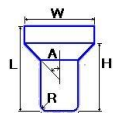
effettuata direttamente sul posto, esperienze di “calchi” in loco, apprendimento del file di lavorazione della testa “Sum3D”, tutta la sua squadra di operai, il Signor Luciano Bernascone, Bagnati Maurizio e i due operai esterni, ed infine, ma non meno importanti, il gruppo dell’ufficio tecnico, innanzitutto le prime persone che mi hanno accolto come se fossi una di loro: Mina Marco, Vasina Maurizio, Zenone Marco, Torchio Fabio, Vanzin Sonia, Valentini Stefano, Giovanna Fabio, Vanetti Jonathan (ufficio spedizioni), Ghirardi Paolo, Notaro Caterina, Busca Valter, Casati Daniele, Bani Alessandro, Bertone Gabriele, Comazzi Alessandro ed il collaudatore della macchina, Bellan Stefano; è stato molto piacevole ed interessante lavorare con loro.

Grazie a tutti.

Appendice:

SCHEDA DI LAVORAZIONE			
File: a2106			
Dis. n°:	Denominazione :	File CAM: 2106-002.cam	Descrizione: a2106
			Cliente:
			Reparto:
			Macchina: FIL
			Controllo Numerico: SELCA
			Operatore:

CARATTERISTICHE DI LAVORAZIONE

DATI PERCORSO	DATI UTENSILE	
Tipo di lavorazione: SVUOTAMENTO	<u>DATI GEOMETRICI</u> Diametro D :	
Ingombro X: min. 145 max. -145	Raggio R :	1= SFERICA
Ingombro Y: min. 192,06 max. -10	Angolo A :	
Ingombro Z: min. -1 max. -12,5	Diam. superiore W : 0	2= CILINDRICA
	Lunghezza utile H : 0	
	Lunghezza tot. L :	3= TOROIDALE
	<u>DATI DI TAGLIO</u> Giri mandrino:	
Sovrametallo: 0,5	Avanzamento:	
Incremento di passata: 0,5	Avanzamento in	
Distanza di sicurezza: 10	Z: 0	
Tempo di esecuzione: 0,0	Vita utensile:	
	TIPO di utensile utilizzato = 3	
NOTE:		

SCHEDA DI LAVORAZIONE



File: b2106

Stampato il: 17-02-2015

Dis. n°:

Denominazione :

File CAM:

2106-002.cam

Descrizione:

b2106

Cliente:

Reparto:

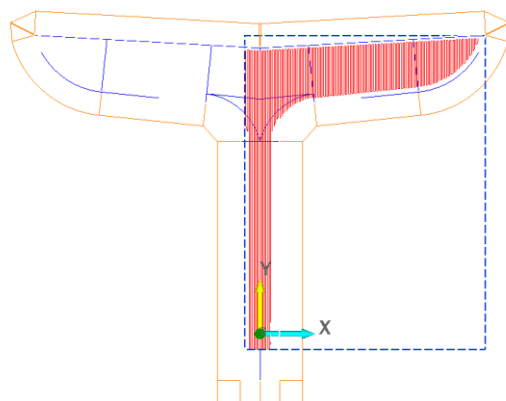
Macchina:

FIL

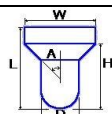
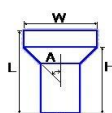
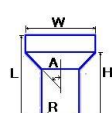
Controllo Numerico:

SELCA

Operatore:



CARATTERISTICHE DI LAVORAZIONE

DATI PERCORSO	DATI UTENSILE	
Tipo di lavorazione: ZIG ZAG	<u>DATI GEOMETRICI</u> Diametro D :	 1= SFERICA
Ingombro X: min. 145 max. -10	Raggio R :	 2= CILINDRICA
Ingombro Y: min. 192,06 max. -10	Angolo A :	
Ingombro Z: min. -1 max. -12,5	Diam. superiore W : 0 Lunghezza utile H : 0 Lunghezza tot. L : 0	 3= TOROIDALE
Sovrametallo: 0,2	<u>DATI DI TAGLIO</u>	
Incremento di passata: 1	Giri mandrino:	
Distanza di sicurezza: 10	Avanzamento:	
Tempo di esecuzione: 0,0	Avanzamento in Z: 0 Vita utensile:	
	TIPO di utensile utilizzato = 1	
NOTE:		

SCHEDA DI LAVORAZIONE



File: c2106

Stampato il: 17-02-2015

Dis. n°:

Denominazione :

File CAM:

2106-002.cam

Descrizione:

c2106

Cliente:

Reparto:

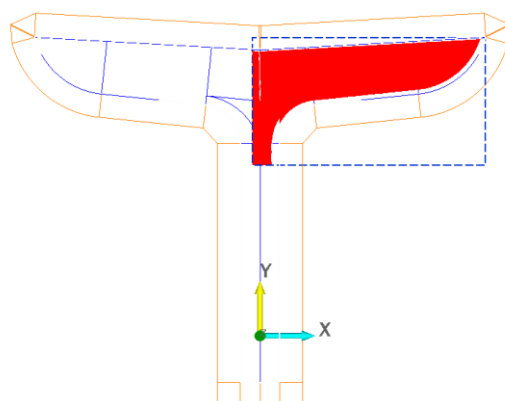
Macchina:

FIL

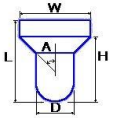
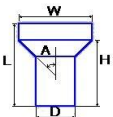
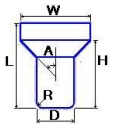
Controllo Numerico:

SELCA

Operatore:



CARATTERISTICHE DI LAVORAZIONE

DATI PERCORSO	DATI UTENSILE	
Tipo di lavorazione: ZIG ZAG	<u>DATI GEOMETRICI</u> Diametro D :	 <p>1= SFERICA</p>
Ingombro X: min. 145 max. -5	Raggio R :	 <p>2= CILINDRICA</p>
Ingombro Y: min. 192,06 max. 110	Angolo A :	
Ingombro Z: min. -1 max. -12,5	Diam. superiore W : 0	 <p>3= TOROIDALE</p>
	Lunghezza utile H : 0	
	Lunghezza tot. L : 0	
Sovrametallo: 0	<u>DATI DI TAGLIO</u>	
Incremento di passata: 0,15	Giri mandrino:	
Distanza di sicurezza: 10	Avanzamento:	
Tempo di esecuzione: 0,0	Avanzamento in Z: 0	
	Vita utensile:	
	TIPO di utensile utilizzato = 1	
NOTE:		

SCHEDA DI LAVORAZIONE



File: d2106

Stampato il: 17-02-2015

Dis. n°:

Denominazione :

File CAM:

2106-002.cam

Descrizione:

d2106

Cliente:

Reparto:

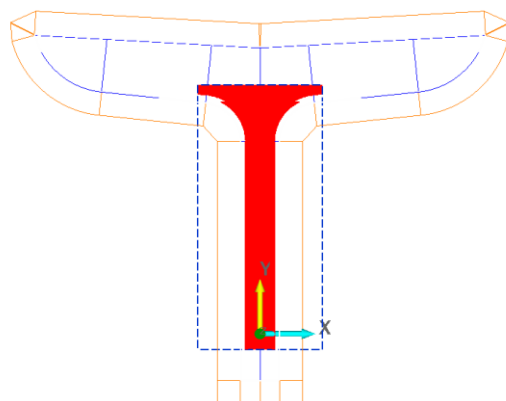
Macchina:

FIL

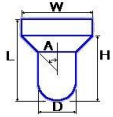
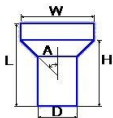
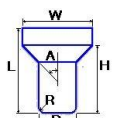
Controllo Numerico:

SELCA

Operatore:



CARATTERISTICHE DI LAVORAZIONE

DATI PERCORSO	DATI UTENSILE	
	DATI GEOMETRICI	 1= SFERICA
Tipo di lavorazione: ZIG ZAG	Diametro D : 10	 2= CILINDRICA
Ingombro X: min. 40 max. -40	Raggio R : 5	 3= TOROIDALE
Ingombro Y: min. 160 max. -10	Angolo A : 0	
Ingombro Z: min. -1 max. -12,5	Diam. superiore W : 0	
	Lunghezza utile H : 0	
	Lunghezza tot. L : 0	
	DATI DI TAGLIO	
	Giri mandrino: 0	
	Avanzamento: 0	
	Avanzamento in Z: 0	
	Vita utensile: 0	
	TIPO di utensile utilizzato = 1	
Sovrametallo: 0		
Incremento di passata: 0,15		
Distanza di sicurezza: 10		
Tempo di esecuzione: 0,0		
NOTE:		

Bibliografia

- [1] Petersen K., Nielsen P.V., Bertelsen G., Lawther M., Olsen M.B., Nilsson N.H. and Mortensen G., 1999 “Potential of biobased materials for food packaging”. *Trends in food science & technology*, 10, 52-68.
- [2] Carothers W.H., Dorough G.L., Natta van F.J., (1932) The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society*, 54, 761-772.
- [3] Auras R., Harte B., Selke S., An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol. Biosci.*, 4, 835–864, 2004.
- [4] Valera M., Poli-idrossialcanoati, polimeri biodegradabili del futuro? *Chimica e industria*; Segrate (MI), giugno 2001.
- [5] Hartmann H., High molecular weight polylactic acid polymers, in *Biopolymers from Renewable Resources*, Ed.: Kaplan D.L., 1st edition, Springer-Verlag, Berlin, 367–411, 1998.
- [6] Ajioka M., Enomoto K., Suzuki K., Yamaguchi A., The basic properties of poly lactic acid produced by the direct condensation polymerisation of lactic acid, *J. Environ. Polym. Degrad.*, 225-234, 1995.
- [7] Doi Y., Steinbüchel A., *Biopolymers, Applications and Commercial Products-olymers III*, Wiley-VCH, Weinheim-Germany, 2002, p. 410.
- [8] Garlotta D., A literature review of polylactic acid, *J. Polym. Environ.*, 9 (2), 63–84, 2002.
- [9] Zhang J.F., Sun X., Mechanical and thermal properties of polylactic acid/starch blends with dioctyl maleate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 1697-1704.
- [10] Mehta R., Kumar V., Bhunia H., Upadhyay S. N., Synthesis of polylactic acid, A review, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, 45, 2005, 325–349.
- [11] Sodergard A., Stolt M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation.
- [12] Huda M. S., Drzal L. T., Misra M., Mohanty A. K., Wood-Fiber-Reinforced Polylactid acid Composites: Evaluation of The Physicomechanical and Morphological Properties, 26 April 2006.
- [13] Piergiovanni L., Limbo S., *Food packaging. Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti*, Springer, 2010, Milano.
- [14] Pedemonte E., “Fondamenti di struttura, proprietà e tecnologia dei polimeri”, Edizioni Nuova Cultura, Roma, 2012.

- [15] Natta G., Corradini P., “Aspetti generali della struttura cristallina dei polimeri stereoregolari”, Editrice Di Chimica, Milano, marzo 1963.
- [16] Ljungberg N., Andersson T., Wesslen B., Film extrusion and film weldability of polylactic acid, plasticized with triacetine and tributyl citrate, J. Appl. Polym. Sci., 88, 2003, 3239-3247.
- [17] Hongzhi Liu, Jinwen Zhang, Wiley Periodicals, Inc. J Polym Sci Part B: Polym Phys: Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2011, 49, 1051–1083.
- [18] Zhang J.F., Sun X., Polylactic acid, based bioplastics, in Biodegradable polymers for industrial applications, Ed.: Smith R., Cambridge-England, 251–288, 10, 2005.
- [19] Appunti di lezioni di “Chimica applicata Tecnologia dei materiali” a cura della Professoressa P. Cinelli, marzo 2015.
- [20] Appunti di lezioni di “Scienza dei materiali polimerici” a cura della Professoressa P. Cinelli, maggio 2011.
- [21] Guaita M., Ciardelli F., La Mantia F., Pedemonte E., Fondamenti di Scienza dei Polimeri, Pacini Editore, Pisa (I), 1999.
- [22] Rauwendaal C., Polymer Extrusion, 4. Ed. , Munich; Hanser Gardner, 2001.
with composition, Prog. Polym. Sci., 27, 2002, 1123–1163.
- [23] Manuale di installazione, uso e manutenzione dell’ “impianto foglia 210 utile”, marzo 2015, AMUT S.p.A..
- [30] Murariu M., Da Silva Ferreira A., Pluta M., Bonnaud L., Alexandre M., Dubois P., Polylactide (PLA)–CaSO₄ composites toughened with low molecular weight and polymeric ester-like plasticizers and related performances, European Polymer Journal 44 (2008), 3842–3852.
- [31] Chenlu Bao, Lei Song, Weiyi Xing, Bihe Yuan, et al., Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, 6088.
- [32] Avolio R., Castaldo R., Gentile G., Ambrogio V., Fiori S., Avella M., Cocca M. C., Errico M. E., Plasticization of poly(lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: Effect of the physical aging on properties, European Polymer Journal 66 (2015) 533–542.

Sitografia

- [24] NatureWorks LLC Website:
<http://www.natureworksllc.com/product-and-applications>.

[25] NatureWorks LLC Website:

http://www.natureworksllc.com/~media/technical_resources/technical_data_sheets/technical_aldatasheet_2003d_ffp-fsw_pdf.pdf.

[26] NatureWorks LLC Website:

http://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Regulatory_Affairs/Safety_Data_Sheets/SDS_NatureWorks_Ingeo-2003D_pdf.pdf?la=en.

[27] Arkema Inc. Website: <http://www.arkema-inc.com/index.cfm?pag141295>. Accessed on 2011.

[28] NatureWorks LLC Website: <http://www.natureworksllc.com/Technical-Resources/2-Series>.

[29] Arkema Inc. Website:

<http://www.additivesarkema.com/export/sites/acrylicmodifiers/.content/medias/downloads/literature/biostrength-150-impact-modifier.pdf>.